Georg Trier

Chemie der Pflanzenstoffe

Gebrüder Borntraeger Berlin

UNIVERSITY
OF
TORONTO
LIBRARY

Bo
T

Chemie der Pflanzenstoffe

von

Dr. Georg Trier

Privatdozenten a. d. Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, Betriebs-Leiter der „Alkoholfreie Weine- und Konservenfabriken, Meilen"

202544
3. 5. 26

BERLIN
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1924

350

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten

Copyright, 1924, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. d. S.

Made in Germany

Germany

Vorwort.

Das vorliegende Buch verdankt einer vor einigen Jahren an den Verfasser ergangenen Aufforderung des Herrn Verlegers sein Entstehen.

Die einleitenden Kapitel beziehen sich auf die Pflanzenchemie als Ganzes, nicht bloß auf die Chemie der Pflanzenstoffe. Die Absichten des Verfassers sind dort eingehend dargelegt. Wie man aus diesen Ausführungen ersieht, ist das Buch als ein für sich abgeschlossener erster Teil eines umfangreicheren Werkes zu betrachten, das in seiner Fortsetzung die Chemie des pflanzlichen Stoffwechsels bringen soll. Um das Buch nicht zu umfangreich zu gestalten und dennoch ein möglichst lückenloses Bild der Gesamtheit der bisher bekannten Pflanzenstoffe in ihrem Chemismus zu geben, wurden analytische Daten äußerst knapp gefaßt, in der Meinung, daß sich später Gelegenheit finden werde, eine dem hier gegebenen Schema angepaßte Darstellung einer „Chemischen Analyse der Pflanzen" bringen zu können. Der Verfasser hofft, daß ihm die Verhältnisse wenigstens die Vollendung der „Chemie des pflanzlichen Stoffwechsels" nicht verunmöglichen mögen.

Die Herren Fachgenossen, die mich durch Mitteilungen oder durch Zusendung von Separatabzügen usw. in meinen Bestrebungen unterstützen wollen, mögen meines aufrichtigen Dankes sicher sein.

Dem Herrn Verleger für das verständnisvolle Eingehen auf meine Wünsche und die schöne Ausstattung des Buches zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.

Meilen am Zürichsee, im August 1923.

Georg Trier.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung. Geschichtliche Entwicklung der Pflanzenchemie 1
Einführung zur Chemie der Pflanzenstoffe 35
Einige allgemeine Bemerkungen zur Chemie der Pflanzenstoffe . . 50
I. Einfache Pflanzenstoffe . . . . . 58—294
Formelbilder der organischen Verbindungen 58
Einteilung der einfachen Pflanzenstoffe 65
A. Aliphatische Verbindungen 67
Charakteristik und Zusammenhang der aliphatischen Verbindungen . 68
Verbindungen von pflanzenchemischem Interesse der Ordnungen C_1-C_3 . 82
Einwertige aliphatische Verbindungen höherer Ordnung 101
Säuren 101
Ketone, Aldehyde 107
Alkohole (Amine, Schwefelverbindungen) 108
Kohlenwasserstoffe 114
Mehrwertige aliphatische Verbindungen höherer Ordnung 115
Dicarbonsäuren und deren Oxy- und Aminoderivate 115
Keton- und Aldehydsäuren 121
Oxy- und Aminomonocarbonsäuren 122
Aldehyd- und Ketonalkohole (Monosaccharide) 127
Pentosen 130
Methylpentosen 131
Hexosen 132
Heptosen 135
Aminozucker 136
Mehrwertige Alkohole, Amine und Aminoalkohole 136
Zuckeralkohole 138
B. Cyklische Verbindungen 140
Isocyklische Verbindungen 140
Alicyklische oder hydroaromatische Verbindungen 140
Cyklite 141
Verschiedene alicyklische Verbindungen 143
Terpene, Campher, Kautschuk 145
Terpene, Kohlenwasserstoffe 150
Alkohole der Terpenreihe 153
Ketone der Terpenreihe 154
Aldehyde, Oxyde und sauerstoffreichere Terpenkörper . . 156
Terpenähnliche Verbindungen 157
Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole 157
Diterpene 160
Polyterpene, Kautschukarten 161

Seite

Phytosterine 164
Sterine höherer Pflanzen 166
Sterine von Pilzen und Bakterien 167
Sterinkohlenwasserstoffe 168
Aromatische Verbindungen 169
Aromatische Kohlenwasserstoffe 171
Reinaromatische Benzolderivate 172
Phenole 172
Chinone 178
Benzochinon-, Naphtochinonderivate 179
Anthrachinonderivate 180
Fettaromatische Verbindungen 185
Aromatische Alkohole und Amine 185
Aromatische Aldehyde 188
Fettaromatische Ketone. Acetophenonderivate 190
Benzophenonderivate 191
Chalkonderivate 192
Anhang; Diketone, Farnsäuren 194
Aromatische Carbonsäuren und komplizierte Verbindungen 195
Anhang; Flechtensäuren 206
Heterocyklische Verbindungen 207
Verbindungen mit Sauerstoff als Ringglied 207
Furanderivate 208
Pyron- und Chromonderivate. Anthocyanidine 210
Chromone. Xanthonderivate 211
Flavon- und Flavonolderivate 212
Anthocyanidine 215
Verbindungen mit Stickstoffatomen als Ringglieder 219
Pyrrolderivate 222
Indolderivate 226
Pyridinderivate 230
Chinolinderivate 237
Isochinolinderivate 241
Cyklische Harnstoffderivate 248
Imidazolderivate 248
Pyrimidinderivate 252
Purinderivate 253
Verbindungen mit Sauerstoff- und Stickstoffatomen als Ringglieder . 255
C. Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution 256
Kohlenwasserstoffe 258
Alkoholische Verbindungen und Harzkomponenten 258
Harze 261
Bitterstoffe 267
Flechtenstoffe 268
Kork und Kutikula 270
Huminsubstanzen 272
Phytomelane 275
Farbstoffe unbekannter Konstitution 278
Carotinoide 280
Algenfarbstoffe 281

Seite

Farbstoffe der Bakterien und Pilze 282
Spezifische Farbstoffe höherer Pflanzen 284
Stickstoffverbindungen unbekannter Konstitution 285

II. Zusammengesetzte Pflanzenstoffe . . . . . 295—502

A. Glukosidische Verbindungen 300

Zusammengesetzte Kohlenhydrate 303
Zusammengesetzte Zuckerarten 306
Disaccharide 306
Trisaccharide 310
Tetrasaccharide 311
Polysaccharide 313
Stärke 313
Inulingruppe 326
Polysaccharide der Zellwände 328
Cellulose 331
Hemicellulosen 338
Verholzte Membran. Lignin 345
Pektinstoffe 350
Gummisubstanzen 356
Pflanzenschleime 358
Chitin 361

Glukoside 363

Stickstofffreie Glukoside mit bekanntem Aglykon 368
Glukoside mit aliphatischem und hydroaromatischem Aglykon 368
Phytosteroline 369
Glukoside mit aromatischem Aglykon 370
Farbstoffglukoside. Anthrachinonglukoside 374
Anthoxantine 376
Anthocyane 377
Anhang 381

Stickstoffhaltige Glukoside 382
Blausäureglukoside 383
Senfölglukoside 387
Nucleoside 388
Glukoalkaloide 391

Glukoside mit nicht bekanntem (stickstofffreiem) Aglykon 394
Saponine 394
Saponinartige Süßstoffe 401
Saponinartige Herzgiftglukoside 402
Weitere glukosidische Herzgifte 403
Verschiedene Glukoside mit nicht näher bekanntem Aglykon . 405
Anhang. Convolvulaceenglukoside 409

B. Esterartige Verbindungen 410

Ester 411
Verschiedene einfacher gebaute Ester 414
Depside und Glucodepside. Flechten- und Gerbstoffe . . . 417
Zuckerester der Phosphorsäure 425
Inositphosphorsäure. Phytin 427
Glycerinphosphorsäure 430

Seite

Lecithin 431
Fette 439
Phytosterinester 440
Wachse 441
Stickstoffhaltige Ester-Alkaloidester 443
Chlorophyll 447
Säureamide 457
Verschiedene Säureamide 457
Eiweißstoffe (Proteine) 462
Reserveproteine der Samen 481
Eiweißstoffe der Bakterien und Pilze 487
C Komplizierter zusammengesetzte Verbindungen 490
Cerebroside 491
Nucleinsäuren 493
Proteide. Nucleoproteide 498
Glucoproteide 500
Chromoproteide 502
III. Pflanzenstoffe unbekannter Art . . . . . 503—568
Toxine und Antigene 505
Bakterientoxine 509
Toxine höherer Pilze 510
Toxine höherer Pflanzen 513
Vitamine 517
Enzyme 549
Nachträge 569
Sachregister 586

Einleitung.

Geschichtliche Entwicklung der Pflanzenchemie.

Wiewohl ein guter Teil alles chemischen Probierens und Forschens stets pflanzliches Material zur Grundlage hatte, ist eine Pflanzenchemie, eine Chemie der Inhaltsstoffe der Pflanzen sowohl, wie eine solche des pflanzlichen Stoffwechsels erst viel später als eine Chemie der Mineralstoffe aufgekommen.

Die ungleich einfacheren Verhältnisse der unbelebten Natur und die mit weit roheren Mitteln mögliche Aufhellung ihres stofflichen Gefüges mußten erst eine Vorschule bilden, in welcher ein klares System der Chemie errichtet werden konnte. Mit den so gewonnenen Grundlagen wurden die Haupttatsachen der Zusammensetzung des Pflanzenleibs und der Pflanzenernährung ermittelt. Ein tieferes Eindringen in die Chemie der Pflanzenstoffe und des Stoffwechsels wurde aber erst wieder möglich, als die am Material der künstlichen Kohlenstoffverbindungen herangebildete „organische Chemie“ die weiteren Wege ebnete. So kann man in der Entwicklungsgeschichte der Pflanzenchemie drei Zeitabschnitte mehr oder weniger streng voneinander trennen.

Der Wunsch, die Heilwirkungen der Pflanzen besser kennen zu lernen, ist zu nahe mit den ältesten Bestrebungen der Menschen, sich gegenseitig in ihren Leiden und Nöten beizustehen, verbunden, um nicht in ältesten geschichtlichen Zeiten schon die Aufmerksamkeit auf die Produkte des Pflanzenreichs hinzulenken. Aber diese Bestrebungen hatten nur zu einem besseren und schließlich zu einem systematischen Studium der Pflanzen geführt, sie hatten die Botanik als selbständige Wissenschaft ins Leben gerufen, aber sie hatten zunächst und noch auf lange nicht zu einem Studium der stofflichen Grundlagen dieser Heilwirkungen angeregt. Bis ins 18. Jahrhundert, also bis in eine Zeit, in welcher sich ohnehin auf Grund anderer Entdeckungen eine Chemie im modernen Sinne zu entwickeln begann, hatte man sich damit begnügt, festzustellen, daß Pflanzenteile oder im besten Falle Extrakte aus diesen, in dieser oder jener Weise benützt, heilkräftige Wirkungen ausübten, ohne nach der Ursache derselben viel zu fragen, wie ja auch heute noch allenthalben kräuterkundige Leute, von keinerlei naturwissenschaftlichen oder gar chemischen Kenntnissen angekränkelt, einer vertrauensseligen Kund-

same, mitunter sogar unter größtem Zulauf ihre Heilkräuterrezepte verschreiben. Gewiß ist in dieser Kräutermedizin gar manches Vorurteil und mancher alter und neuer Aberglauben enthalten. Ein guter Teil unserer pflanzenchemischen Kenntnisse hat sich aber aus dieser Volksmedizin entwickelt und in sehr vielen Fällen vermögen wir noch heute, mangels entsprechender analytischer Untersuchungen, nicht zu bestimmen, wieweit das betreffende Volksheilmittel als solches seine Berechtigung hat, ob die betreffende Pflanze tatsächlich als Trägerin wirksamer Stoffe zu betrachten sei oder nicht.

Da man bis tief in die Neuzeit gar nicht daran dachte, daß eine bestimmte Wirkung an eine bestimmte Substanz geknüpft sein müsse, da man andererseits die gewollte Wirkung auch ohne Isolierung der betreffenden Stoffe nutznießen konnte, lag ja auch wirklich zunächst wenigstens wenig Veranlassung vor, derartige Versuche zu unternehmen. Die gewöhnlichen Operationen der an mineralischen Substanzen geschulten Alchemisten und Chemikanten, als da sind: das Destillieren, das Sublimieren, das Schmelzen und Kalzinieren, waren auch wenig geeignet, unveränderte und einheitliche Pflanzenstoffe ans Tageslicht zu bringen, will sagen, zu isolieren. Wenn wir von solchen leicht gewinnbaren und in größten Mengen auftretenden Stoffen absehen, wie die Stärke, die sich so leicht durch bloßes Auswaschen aus Getreidekörnern gewinnen läßt und daher schon im Altertum bekannt war, so sehen wir, daß andere, speziellere Pflanzenstoffe zunächst nur erhalten wurden, sofern sie nach solchen groben Methoden gewinnbar sind. Die ersten isolierten Pflanzenstoffe waren also solche, die die Destillation oder Sublimation ohne Zersetzung ertragen. So wurde die Benzoesäure schon im 16. Jahrhundert durch Sublimation aus dem Benzoeharz gewonnen und schon 1608 von Vigenère genauer beschrieben. Von einer Reihe von Verbindungen, die man bei der Zersetzungsdestillation des Holzes und von Vegetabilien erhielt, die in diesem Falle nur durch eine weitgehende Zertrümmerung des molekularen Gefüges entstanden waren, wurde erst viel später bekannt, daß sie auch Anteil am Aufbau der lebenden Pflanzen nehmen. So wurden, allerdings meist in recht unreiner Form, Holzgeist, Essigsäure und Aceton gewonnen, und etwas ganz Ähnliches gilt für die zuerst durch Destillation des Bernsteins gewonnene Bernsteinsäure.

Derartige Untersuchungen konnten, wie man leicht begreifen wird, nur mehr zufällige Entdeckungen im Gefolge haben, die für die Entwicklung der Wissenschaft um so weniger von Wert sein konnten, als ihre Deutung zu jener Zeit eine irrige sein mußte. Die Anhänger des Aristoteles glaubten die vier Elemente des Meisters im Holze insofern zu erkennen, als sie sich bei dessen Verbrennung förmlich offenbarten: in der Flamme das Feuer, in der Asche die Erde, im entstandenen Wasserdampf das Wasser und im Rauch die Luft. Die falsche Ansicht,

daß bei der Verbrennung oder Destillation die Stoffe bis auf die Elemente zerlegt würden, blieb lange bestehen, nur wurden später an Stelle der alten Elemente neue gesetzt, wie jene des Paracelsus, Schwefel, Quecksilber und Salz. Die Beobachtung, daß bei der Zersetzung der Vegetabilien durch trockene Destillation luftartige Stoffe entweichen, führte dann Hales 1727 zu der geistreichen, aber damals noch unfruchtbaren Idee, daß sich die Pflanzen wohl aus solchen luftartigen Stoffen auch aufbauen könnten.

Wie man sieht, lag nicht nur kein genügender Ansporn zu systematischen pflanzenchemischen Arbeiten vor, es waren auch die Erfahrungen über die Natur der Pflanzenstoffe viel zu primitive, um mit Erfolg deren Entmischung und nähere Untersuchung in Angriff nehmen zu können. Im Vergleiche zu den mineralischen Stoffen erscheinen diese organischen Verbindungen zu ähnlich untereinander und viel zu leicht zersetzlich, als daß sie den mit Feuer und Schwefel arbeitenden Goldköchen und Retortenmännern mehr als ihre Kohle oder Asche offenbaren konnten. Übrigens zeigen gerade manche Erfahrungen aus jüngster Zeit, daß man in dem Bestreben, jede Wirkung auf eine chemisch definierbare Verbindung zurückzuführen, wohl in unserer allzu materialistischen Zeit etwas zuweit gegangen ist. Wie es auch heute noch nicht gelungen ist, für die Wirkung der Enzyme, der Immunstoffe, der sogenannten Vitamine eine rein stoffliche, will sagen eine chemisch-konstitutionelle Ursache zu finden und immer mehr für solche Wirkungen auch der Zustand der Materie in Betracht gezogen werden muß, so ist es für jene Zeiten durchaus verständlich, wenn man nicht nach stofflichen Ursachen aller Erscheinungen fahndete.

Auf dem Gebiete der Tierchemie lagen die Verhältnisse etwas anders. Konnte begreiflicherweise auch hier die höchst unvollkommene Methodik der Analyse erst im 18. Jahrhundert ihre ersten großen Erfolge in der Auffindung und Isolierung chemischer Individuen feiern, so waren doch weit stärkere Triebkräfte an der Arbeit, um wenigstens die Grundzüge der Ernährung und des Stoffwechsels zu erforschen und dieses erhöhte Wollen war auch durch ein erhöhtes Können gegenüber dem pflanzlichen Stoffwechsel gefördert.

Da der Mensch selbst dem gleichen Organismenkreis angehört und die Stoffwechselvorgänge im ganzen in seinem Körper nicht anders verlaufen, als bei den höheren Tieren, helfen schon die Sinne die grundlegenden Tatsachen des tierischen Stoffwechsels zu erfassen und es bedurfte keiner besonderen Beobachtungsgabe, um auch für die weniger hoch organisierten Tiere wenigstens Ort und Art der Stoffaufnahme und Abgabe festzustellen.

Anders bei den Pflanzen. Ohne besondere Versuchsanstellung sind nicht einmal die primitivsten Grundzüge des Stoffwechsels zu ermitteln

gewesen. Solange man daher nicht den sogenannten induktiven Weg beschritt und an die Natur in Form bestimmter Versuchsanordnungen Fragen stellte, konnte auch nicht von einer nur einigermaßen zutreffenden Vorstellung von der Ernährung der Pflanzen die Rede sein. Vorgefaßte Meinungen verzögerten nur die Auffindung der Haupttatsachen. Diese fällt erst in das letzte Viertel des 18. Jahrhunderts.

Ehe wir indessen zur Besprechung dieser Entdeckungsgeschichte übergehen, die mit der Auffindung des Sauerstoffs parallel geht, sei erst einiges über die Kenntnise der älteren Kulturperioden von der Zusammensetzung der Pflanzen und von den Anschauungen über die Pflanzenernährung berichtet.

Im Altertum waren nur ganz wenige Pflanzenstoffe als solche bekannt. Nur jene Verbindungen, die durch eine ausgezeichnete Eigenschaft die Isolierung sehr zu vereinfachen vermochten, konnten gewonnen werden. Gewöhnlich vermag schon der ursprüngliche Name der betreffenden Stoffe auf diese besondere Eigenschaft und die Art, wie die erste Bekanntschaft der Menschen mit ihnen zustandekam, hinzudeuten. Wir haben schon die Stärke genannt, das amylon der Griechen, jenes Mehl, das ohne Mühle (a mylon) gewonnen werden konnte, das seiner Unlöslichkeit wegen sich auswaschen und durch Absetzen („Satzmehl") von den übrigen Stoffen leicht trennen ließ. Auch der Rohrzucker war bereits im Altertum bekannt. Auch er ist vornehmlich wegen seiner Anhäufung (im Zuckerrohr) zugänglich gewesen, dann aber auch seines ausgezeichneten Kristallisationsvermögens wegen, das ihm gestattete, aus der eingedickten Lösung in festen, einheitlichen Stücken sich auszuscheiden. Diese „zerrissenen" Stücke, also die Kristalle, bezeichnet das Sanskrit als carkara, woraus dann die Griechen saccharon machten, welcher Stamm dann in alle Weltsprachen als saccharum, sokkar, sugar, Zucker usw. überging. Dem gegenüber belehren uns Namen wie Zellstoff, Cellulose sogleich, daß die Kenntnis der chemischen Individualität dieses in so außerordentlichem Ausmaße produzierten Pflanzenstoffs erst in die moderne Zeit fällt.

Wo solche ausgezeichnete Eigenschaften fehlten, dort konnte man nur die Pflanzensäfte oder die betreffenden pflanzlichen Rohprodukte verwerten, und so waren denn im Altertum wohl Fette und Öle, Harze, Gummiarten, der Essig bekannt. Die römischen Schriftsteller berichten davon, daß vorzüglich Pflanzensäfte, Wurzeln und Kräuter in der Pharmazie Verwendung fanden. Die Araber vermehrten wohl den pflanzlichen Arzneischatz bedeutend, aber von neuen einheitlichen Pflanzenstoffen scheint nur der Campher hinzugekommen zu sein. Die Araber verbesserten die primitiven Anfänge der Destillierkunst. Es war erst das Rosenwasser, das der Destillation unterworfen wurde, dann wurden vielfach andere ätherische Öle auf diesem Wege gewonnen, bis um das

11. Jahrhundert herum die Auffindung des Weingeistes in Italien dieser Kunst das vielleicht bedeutendste Resultat lieferte. So waren es in dieser Zeit, wie man sieht, doch nur solche Stoffe, die durch ihre leichte Flüchtigkeit der Zerstörung durch das Feuer der noch sehr rohen Analyse entgingen, und was den Alkohol im besonderen betrifft, so fehlte eine Beziehung zum Pflanzenleben zunächst gänzlich, solange man nicht die Hefe als Erzeugerin desselben und als ein pflanzliches Lebewesen erkannt hatte.

Die Zeit der Iatrochemiker, des Paracelsus und seiner Nachfolger, war der Entwicklung der Pflanzenanalyse wenig günstig. Eine Forschung um ihrer selbst willen gab es noch kaum und die praktische Heilmittellehre sah jetzt vor allem in den Salzen und den „chemischen" Stoffen ihr Heil. Daran kann auch die Tatsache nichts ändern, daß die Pflanzenkunde allmählich systematisiert wurde, denn die im 16. Jahrhundert aus dem Bedürfnis, die heilkräftigen Pflanzen besser kennen zu lernen, sich entwickelnde Botanik brachte in den ältesten Kräuterbüchern eines Brunfels, Fuchs, Bock kaum irgendwelche neue chemischen Tatsachen, auch nicht die Werke Caesalpins, Bauhins und Jungius'.

Unter den noch verhältnismäßig leicht nachweisbaren und durch markante Eigenschaften ausgezeichneten Stoffen müssen die Pflanzensäuren genannt werden. Jetzt wurden diese allmählich bekannt, aber wie unsicher ihre Kenntnis noch war, mögen die folgenden Angaben illustrieren. Die Gerbsäuren, die schon Abu Mansur (10. Jahrhundert) beschrieben hatte, wurden als eines der ersten chemischen Reagentien in Form von Galläpfeln und von Eichenrinde zum Nachweis des Eisens in die Analyse eingeführt. Die Weinsäure wurde nur in Form von Salzen bekannt und häufig verwendet, als Weinstein sowohl wie als Seignettesalz und als neutrales Kaliumtartarat (tartarus tartarisatus). Die Ameisensäure beobachtete Brunfels im 16. Jahrhundert im Ameisenhaufen. Die Weinsäure selbst wurde erst 1769 von Scheele aus dem Weinstein gewonnen, der bis dahin selbst als eine Säure angesehen, aber auch mit dem Sauerkleesalz, dem sauren Kaliumoxalat, verwechselt worden war. Der Aschengehalt dieser Verbindungen, obwohl gut bekannt, hatte man doch den Weinstein zur Gewinnung der reinen Pottasche herangezogen, wurde damals wenig beachtet. Man hatte über die Natur der Säuren keine zulängliche Vorstellung und die Aschenstoffe erschienen noch später als etwas für die Pflanze, also auch ihre Produkte mehr Zufälliges. Die Bernsteinsäure wurde, weil sie aus einem „mineralischen" Stoffe erhalten wurde, den unorganischen Verbindungen zugezählt, überhaupt erst durch Pott 1753 als eigentümliche Säure erkannt und erst in den 40er Jahren des 19. Jahrhunderts in den Organismen nachgewiesen. Die Säuren der Pflanzenextrakte wie die Säure der Ameisen wurden immer wieder mit Essigsäure verwechselt. Die Äpfelsäure war

als tinctura martis pomata nur in ihrer Lösung bekannt. Daß auch in den Fetten Säuren enthalten sind, dürfte nur Tachenius (17. Jahrhundert) erkannt haben.

Eine andere Gruppe von Pflanzenstoffen, die ihre Anwesenheit leicht verrät, sind die Farbstoffe. Auch hier hatten in ältesten Zeiten die mineralischen Farbstoffe die erste Rolle gespielt. Sie sind dann allerdings mit der Entwicklung der Faserfärberei durch die Pflanzenfarbstoffe immer mehr verdrängt worden, indessen hat es sich auch hier selten um die Verwendung reiner Verbindungen gehandelt und als Farbmaterial wurde ähnlich wie bei den Heilmitteln meist nur der an Farbstoff möglichst reiche Extrakt oder Pflanzenteil benutzt. Im Altertum kannte man, wie Plinius berichtet, den Färberwaid, der den später als Indigo bezeichneten Farbstoff liefert, und den Krapp (Alizarin). Man stellte aus Flechten Farbmaterialien her, benützte ferner die Kerne des Granatapfels, Alkanna und Ginster. Die im Zeitalter der Völkerwanderung untergegangenen Erfahrungen der Färberei wurden während des Mittelalters allmählich besonders durch die im Orient erhalten gebliebene Tradition neu erworben und ergänzt. Um das Jahr 1300 wurde in Italien der Orseillefarbstoff eingeführt. Die Entdeckung Amerikas brachte die Farbhölzer, von denen manche noch heute ihre Bedeutung in der Färberei beibehalten haben, Quercitron und Orlean. Im Zeitalter der Alchemisten mußte der Färberwaid immer mehr der Indigopflanze weichen. Selbst der Indigo kam immer mehr oder weniger durch andere Pflanzenstoffe verunreinigt in den Handel und chemisch reine, einheitliche Pflanzenfarbstoffe gewann man eigentlich erst mit dem Alizarin und Indigo der Teerfarbenfabriken.

Lange blieben gewisse Verbindungen einzig als Inhaltstoffe solcher Pflanzen bekannt, in welchen sie sich durch ihre Menge frühzeitig verraten hatten, ohne daß ihre Verbreitung im Pflanzenreiche geahnt worden wäre. Solche vorherrschende Verbindungen hielt man als ein die betreffende Pflanze besonders auszeichnendes Merkmal und bezeichnete sie als wesentliche, gewöhnlich wesentliche „Salze“. So galt der Rohrzucker lange als das wesentliche „Salz“ des Zuckerrohrs, der Weinstein als das wesentliche Salz der Rebe, das Kleesalz als jenes des Sauerklees.

Namentlich war über das den tierischen und pflanzlichen Organismen Gemeinsame wenig bekannt. Wir werden noch hören, wie man seit ältesten Zeiten bestrebt war, hinter die Geheimnisse der Pflanzenernährung durch den Vergleich mit den Tieren zu kommen. Andererseits unterschied man die verbrennlichen Naturstoffe geradezu nach ihrer Abstammung aus dem Tier- oder Pflanzenreiche. Heute sehen wir immer mehr, wie ähnlich die stofflichen Grundlagen aller Lebewesen sind, wobei auch die früher unbekannte Welt der Mikroben keine Ausnahme macht, in mancher Beziehung wohl eine Mittel- und Übergangsstufe bildet.

Dagegen haben sich gerade alle jene Vergleichsmomente bezüglich des Stoffwechsels, die auf bloßer Anschauung oder Spekulation aufgebaut waren, als unrichtig erwiesen.

Die Einteilung der chemischen Stoffe in animalische, vegetabilische und mineralische finden wir erst verhältnismäßig spät, nämlich in der dem Theoretisieren wohlgeneigten Zeit der Phlogistiker, so z. B. bei Lemery (1675). Die sogenannten Jatrochemiker hatten hauptsächlich auf die Art der Darstellung abgestellt und suchten womöglich jedem Material nach ihrem Willen die für ihre Kuren erwünschten Quintessenzen zu entziehen, die dann nach äußerlichen Merkmalen benannt wurden. So gab es neben den unzersetzten und zersetzten Fetten und Ölen, die die Organismen lieferten, auch mineralische ölige oder zerfließliche Laboratoriumsprodukte, die ohne Bedenken Öle genannt wurden, wie z. B. das aus den Vitriolen gewonnene Öl, das Vitriolöl, wie man noch heute im Volke vielfach die Schwefelsäure benennt. Stoffe von weicher, zerfließlicher Art wurden ohne Scheu als Butter bezeichnet, wie die Zinkbutter (butyrum zinci, Zinkchlorid), Antimonbutter (Antimonchlorid). Ähnlich wie man die Essigsäure mit anderen Säuren nicht auseinander zu halten verstand, wurden flüchtige, indifferente Stoffe bis ins 19. Jahrhundert mit dem Weingeist verwechselt und in früheren Epochen auch deutlich verschiedene, mitunter sogar recht reaktionsfähige Stoffe dem Spiritus wenigstens dem Namen nach angereiht, wie die alten Namen der „Geister“ des Salmiaks und des Harns, des Kochsalzes, des Salpeters beweisen (spiritus urinae, sp. salis, sp. nitri).

Diesen Salzen selbst aber wurden andere Stoffe, sofern sie ihnen nur äußerlich glichen und Geschmack besaßen, angereiht, daher auch der Zucker zu den Salzen gerechnet wurde.

Paracelsus selbst hatte sich bereits bemüht, den Heilpflanzen ihre Quintessenzen zu entziehen, doch wurde mit solchen Versuchen, die den Eigenschaften der verbrennlichen Stoffe nicht genügend Rechnung trugen und daher vielfach zu Ölen und „Geistern“ führten, die der lebenden Pflanze fremd waren, wenig erreicht.

Auch die Klassifikation der Verbindungen nach ihrem Ursprung mußte bald zu manchen Schwierigkeiten führen. So war z. B. die Einreihung des Honigs, des Bernsteins und der Produkte aus diesen keine einheitliche. Bei Lemery findet man auch Inkonsequenzen betreffend der Einreihung der Essigsäure und jener mineralischen Produkte, die man durch Mineralisation des Weinsteins gewonnen hatte. Bei Lemery werden in 24 Kapiteln die Pflanzen behandelt, einzelne Verbindungen derselben, Produkte, auch ganze Pflanzenorgane und die Pflanzen selbst, soweit aus ihnen wirksame Stoffe gewonnen wurden. Von den ersteren werden behandelt: Zucker, Wein, Weinstein, Terpentin, Campher, Opium, Benzoe, Tabak, aber auch Seife und Papier.

Die Hauptvertreter der Lehre vom Phlogiston, Becher und Stahl, begründeten dann die seitdem beibehaltene Einteilung der Pflanzenstoffe nach der Zusammensetzung; nur konnten sie, befangen in ihrer irrigen Vorstellung, die wahren Grundstoffe und damit die richtige Grundlage einer solchen Einteilung noch nicht geben. Immerhin unterschieden sie die organischen doch dadurch genauer, daß sie angaben, bei deren Destillation entstehe Wasser und bleibe Kohle zurück. Bemerkenswert waren hier wieder die Anschauungen über die Zusammensetzung des Alkohols. Stahl vermutete in ihm eine Vereinigung von Öl und Wasser neben einem sauren Agens (1697), Boerhave neigte der Ansicht zu, es könnte sich um das Phlogiston selbst, das Prinzip der Brennbarkeit handeln (1732), während eine noch ansprechendere, der ältesten Bezeichnung des Alkohols als brennbares Wasser, aqua ardens, gleichwertige Ansicht von Cartheuser (1736) geäußert wurde, der im Alkohol die Verbindung des Wassers mit dem Prinzip der Verbrennlichkeit sah.

Durch solche Bemühungen wurde der erste Grund zur Elementaranalyse gelegt. Es wurde wenigstens konstatiert, daß in den, dem Organismenreich entnommenen, Körpern das verbrennliche und das wässerige „Element" vorherrsche. Die trockene Destillation war ja als eine Zerlegung in die einfachsten Bestandteile angesehen worden und schien daher für die Ermittlung der Grundstoffe besser geeignet als die Verbrennung, bei welcher das Prinzip der Brennbarkeit stofflich nicht in Erscheinung trat.

Boyles Verdienst ist es, nicht nur auf die Verschiedenheit der Produkte der Verbrennung und der Erhitzung unter Luftabschluß hingewiesen zu haben; er erkannte auch, daß es sich nicht um bloße analytische Vorgänge handle und daß man daher auf diesem Wege nicht zu den einfachsten Grundstoffen der Materie gelangen könne. Boyle versuchte dann auch durch gelindere Operationen, wie Wasserdampfdestillation, Extraktion, einzelne Stoffe den Pflanzen zu entziehen. In viel systematischerer Weise setzte diese Bestrebungen Boerhave (1732) fort.

Erst mit der richtigen Erklärung der Verbrennung und der Rolle, die dem Sauerstoff hierbei zufällt, konnte Lavoisier nunmehr die Verbrennung organischer Substanzen zu einer qualitativen und quantitativen Bestimmung ihrer Grundstoffe verwerten. Die Ungenauigkeiten der Methode hatten indessen zunächst noch manche Irrtümer zur Folge, die sich insbesondere auf die ihrer Menge nach zurücktretenden Elemente bezogen. Da in den vegetabilischen Stoffen zunächst kein Stickstoff gefunden wurde, so wurde in diesem Umstand ein wesentlicher Unterschied gegenüber den animalischen Verbindungen gesehen, welche allein Stickstoff und allein auch Phosphor enthalten sollten.

Welche Unstimmigkeiten sich dadurch ergaben, können wir zum Beispiel daran ermessen, daß man die Blausäure nach Hermbstädts

Bezeichnung sogar „zootische Säure“ benannte, weil sie aus dem unter Zuhilfenahme von Blut oder Fleisch gewonnenen Berlinerblau erhalten wurde, während die späteren Erfahrungen lehrten, daß dieses außerordentliche Tiergift nur im Pflanzenreich, und dort sogar ziemlich verbreitet auftrete.

Noch als man den Stickstoffgehalt einer ganzen Reihe von aus dem Pflanzenreiche erhaltenen Verbindungen konstatierte, pflegte man einige Zeit diese Substanzen als vegetabilisch-tierische zu bezeichnen, auch wenn sie, wie etwa das Asparagin, das Morphin, einzig dem Pflanzenreiche angehörten.

In die Zeit Lavoisiers fallen die ersten großen Erfolge der systematischen Isolierung von einheitlichen Pflanzenstoffen durch den genialen Scheele, der durch Umwandlung der damals noch unvollkommen bekannten organischen Säuren in die schwer löslichen Kalksalze und die Zerlegung der letzteren durch Schwefelsäure die Reindarstellung derselben ermöglichte. Mit einem Male wurden so die Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Gallussäure bekannt. Aus dem Olivenöl erhielt Scheele 1784 das Glycerin. Noch blieb indessen die wahre Natur der Fette unerkannt, bis mit den Arbeiten Chevreuls, die mit 1811 einsetzen, diese wichtigen Substanzen in ihrem Wesen aufgeklärt wurden. Durch die Art, wie hier zum ersten Male eine Untersuchung durch systematische Durchforschung des Verhaltens der fraglichen Stoffe gegenüber chemischen Reagentien erfolgreich ausgeführt wurde, fand jene Arbeitsmethode Eingang, die in der Folge in den Händen einiger hervorragender Männer immer tiefer in die Struktur auch der kompliziertesten Verbindungen einzudringen gestattete.

In die beiden ersten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts fällt auch die Isolierung eigenartiger Pflanzenbasen, die man Alkaloide benannte. Das Interesse an der Auffindung dieser merkwürdigsten der Gifte und Arzneistoffe spornte zu weiteren pflanzenanalytischen Untersuchungen mächtig an. An einem mittlerweile immer größer gewordenen Material wohldefinierter natürlicher Verbindungen, mit verbesserten Methoden der Analyse und der Umwandlungskunst wurden dann zusammenhängende Fragen nach der inneren Verwandtschaft der organischen Verbindungen mit Erfolg bearbeitet. Hier ist in erster Linie der Arbeiten Liebigs und Wöhlers über die Verbindungen der Benzoylgruppe zu gedenken. Welcher Fortschritt hier seit der Erklärung der Verbrennungserscheinungen innerhalb weniger Jahre zu verzeichnen war, ersehen wir am besten, wenn wir den Reichtum an wohldefinierten Pflanzenstoffen schon in dieser Zeit mit jenem vor dem Sturze der Phlogistonlehre vergleichen. Die näheren Bestandteile der Pflanzen, die man bis dahin hatte angeben können, wie Stärkemehl, Holzsubstanz, Kleber, Gerbstoff, fettes und ätherisches Öl, Schleimstoff, Harz, Balsam, Bitterstoff, Gummi umschrieben

zum guten Teil nur chemisch recht unbestimmte Dinge, denn diese Bezeichnungen besagten nicht viel mehr, als man durch die Erfahrung und die Technik ohnehin wußte und was zum großen Teil auch den Alten bereits bekannt war.

Alle diese Bezeichnungen entstammen dem Bedürfnis der Einteilung, um zu einer Übersicht zu gelangen. Sie sind in dieser Hinsicht kaum zu entbehren gewesen, aber können leicht den Fortschritt hemmen, wenn durch die Gewohnheit ihr ursprünglicher Zweck vergessen wird und auf Grund dieser Gruppierungen natürliche Einheiten von gleicher physiologischer Bedeutung in ihnen gesucht werden. Einzelne dieser älteren Namen haben sich schon überlebt, andere werden in dem Maße, als bestimmtere Vorstellungen über die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zueinander und zur Entwicklung der Vegetabilien entschleiert werden, durch bestimmtere ersetzt werden können.

Mitunter haben diese Gruppennamen überhaupt keine stoffliche Grundlage gehabt. Während wir heute wissen, daß es sehr viele mehr oder weniger flüchtige, riechende, mehr oder weniger ölartige Verbindungen gibt, die übrigens mehreren chemischen Klassen angehören, meist aber noch unter dem Namen ätherische Öle zusammengefaßt werden, wollte man früher an den besonderen Geruch dieser Stoffe nicht glauben, nahm vielmehr an, die stoffliche Grundlage derselben sei nahezu identisch und die Verschiedenheit, die sich im wechselnden Geruch äußere, sei durch den sogenannten „Spiritus rector", das riechende spezifische Prinzip der betreffenden Pflanze hervorgerufen (Boerhave 1732), das man noch 1778 (Maquer) als einen besonders feinen Geist, also ein Gas betrachtet wissen wollte. Erst gegen Ende des Jahrhunderts sah man ein, daß dieses später „Aroma" genannte Ding nichts Besonderes sein könne.

Da man ähnliche Stoffe lange nicht zu separieren verstand, galten viele Begriffe, die heute eine physiologische oder chemische Vielheit ausdrücken, als Bezeichnungen einer Pflanzensubstanz, die allerdings, worauf man bald aufmerksam werden mußte, je nach dem Ausgangsmaterial etwas andere Eigenschaften aufwies. Solche Pflanzenstoffe waren „der" Schleim, „das" Harz, „das" Öl usw. In manchen Fällen war eine Entscheidung, ob es sich um ein Gemenge handle oder ob diese Pflanzenprodukte von Pflanze zu Pflanze differieren, recht schwer zu treffen. Erst vor wenigen Jahren ist z. B. die Einheit oder genauer die Zweiheit aller Chlorophylle erwiesen. Ja dieses Beispiel zeigt uns gerade, daß man mitunter, wie beim Chlorophyll, lang nicht einmal darüber sich klar wurde, ob die gebräuchlichen Benennungen einem physiologischen Gebilde oder chemisch definierbaren Stoffen zuzuerteilen wären. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts finden wir die Biochemiker zu dem Ausweg greifen, daß sie die Bestandteile der Organismen in die drei Gruppen

der Elemente oder mittelbaren Grundstoffe, der zusammengesetzten Materien oder unmittelbaren Grundstoffe (unseren Verbindungen entsprechend) und der aus solchen sich aufbauenden Materien teilen. Zu dieser letzten Gruppe werden dann die Pflanzensäfte, die Blätter usw. gestellt. In diesen letzteren werden dann, je nach dem Fortschritt der Analyse, drei oder vielleicht vier, aber kaum mehr verschiedene unmittelbare Grundstoffe (Verbindungen) angegeben.

Von der stofflichen Kompliziertheit der Lebewesen ist also zu Anfang dieses Jahrhunderts noch wenig bekannt. In Wahrheit waren auch diese als unmittelbare Grundstoffe angesehenen Dinge meist aus einer ganzen Reihe von Verbindungen zusammengesetzt. Einer der problematischsten dieser Stoffe, der in jeder Pflanze gefunden wurde, war „der" Extraktivstoff. So nannte man das, was bei der Extraktion an unkristallisierenden, nicht weiter aufteilbaren Substanzen zurückblieb. „Was insbesondere den Namen Extraktivstoff anbelangt, so ist es lächerlich", sagt Rochleder in seiner Phytochemie von 1854, „alle amorphen Gemenge der verschiedensten Salze, indifferenten Stoffe usw. als etwas für sich Bestehendes anzusehen und bloß deshalb mit einem gemeinschaftlichen Namen zu bezeichnen, weil sie nicht kristallisieren, obwohl sie kristallisierbare Substanzen enthalten können, weil sie nicht unzersetzt destilliert werden können und weil sie niemand bis jetzt untersucht hat." Daß man einem solchen sonderbaren Ding, dem man stofflich nicht beikommen konnte, eine möglichst bedeutsame Rolle, hier die Mitwirkung bei der Kohlensäureverarbeitung zuzuschreiben gewillt war, ist ein Vorgang, der sich auch später noch wiederholte.

Ehe wir unsere Betrachtungen über die Entdeckung und Erforschung der Pflanzenstoffe in der neueren Zeit fortsetzen, wollen wir die bis zu dieser Zeit ermittelten wichtigeren Tatsachen über die Ernährung der Pflanzen und ihren Stoffwechsel nachtragen.

Während des ganzen Altertums, des Mittelalters und bis weit ins 17. Jahrhundert hinein wußte man über die Pflanzenernährung nur das, was durch die praktischen Berufe, die Landwirtschaft und die Gärtnerei, bekannt wurde. Die Grundtatsachen fanden ihre Entdeckung erst im Zeitalter Lavoisiers, erst in den 70er Jahren des 18. Jahrhunderts. Dies hat seine Ursache nicht nur darin, daß ja erst mit der Aufstellung der noch heute geltenden Elemente eine befriedigende Erklärung von stofflichen Umwandlungen möglich wurde; der Zusammenhang ist ein viel innigerer. Die Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley, dessen entscheidendes Experiment vom 1. August 1774 datiert wird, war es, welche zur Aufklärung der wichtigsten Erscheinungen geführt hatte, der Verbrennungsprozesse und der Atmung, und dieser Entdeckung war schon zwei Jahre vorher die Beobachtung vorangegangen, daß die Luft durch grüne Pflanzen, die im Lichte unter Wasser vegetierten, verbessert werde.

So waren es Beobachtungen an Pflanzen, die den ersten Anstoß zum Sturz des alten und unfruchtbaren Systems der Chemie geführt hatten. Hier, wie noch später, zum Beispiel in den Versuchen Pfeffers, de Vries und Overtons über den osmotischen Druck, waren es Beobachtungen an Pflanzen, die zu wichtigen Entdeckungen allgemeiner Art führten, die dann im Gefolge die Chemie und Physikochemie bereicherten, was dann wieder der Pflanzenkunde zugute kam.

Die praktische Landwirtschaft kannte seit uralten Zeiten die Verbesserung des Ernteertrags durch Düngung der Felder. Man kannte die Düngewirkung gewisser Salze und unterschied die Mistarten nach ihrer Wirkung. Holzasche, später auch Salpeter, standen im Gebrauch. Der als Keramiker berühmte Palissy lehrte im 16. Jahrhundert den Gebrauch des Mergels zur Bodenverbesserung, wies auf die Bedeutung der Löslichkeit der Bodensalze hin und sprach bereits die Meinung aus, daß der Boden infolge Entzugs der Salze durch die fortgesetzten Ernten an Fruchtbarkeit verliere. Die Fortschritte der Agrikulturchemie blieben aber bis zum 19. Jahrhundert recht dürftige. Bemerkenswert sind die Bestrebungen Wallerius', die chemischen Grundlagen des Ackerbaues aus den Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Bodens und jener der Pflanzen abzuleiten (1761).

Bis in die Neuzeit unserer gewöhnlichen Zeitrechnung hielt man an den Lehren des Aristoteles über die Pflanzenernährung fest. Noch Andrea Caesalpino (1519—1603) hatte ähnliche Anschauungen und führte noch keine Versuche über die Ernährung der Pflanzen aus. Zur Zeit des Erscheinens seines Hauptwerkes (1583) wußte man, daß die Wurzeln nicht nur zur Befestigung, sondern auch zur Aufnahme der Nährstoffe dienten; man kannte wohl die Bedeutung der Samen, aber nicht die der Blätter. Aristoteles war selbst in seiner Jugend ein „Wurzelschneider" und „Arzneiverkäufer" gewesen, somit ein Kenner der Planzenwelt; seine Ansichten über die Ernährung derselben fußen indessen in der Hauptsache auf dem unangebrachten Vergleich mit dem Tierkörper und erscheinen uns heute daher mehr bildlich-poetisch als wissenschaftlich. Die Pflanze sollte die in der Erde fertig vorgebildeten Stoffe durch die Wurzeln bloß aufnehmen, nicht auch verarbeiten. Die Tiere ernähren sich von dem, lehrt Aristoteles, aus was sie bestehen, somit auch die Pflanze. Für die Pflanze bedeutet aber die Erde bereits den Bauch, der alles zur völligen Gare bereite. Sie sind daher nicht genötigt, das bei der Bereitung Abfallende als Unrat von sich zu geben, wie die Tiere, die aus ihrem Bauche, wie die Pflanze mit ihren Wurzeln, die präparierte Nahrung ziehen. Das unentwickelte Tier wurzelt in der Mutter und entzieht gleich der Pflanze schon bereitete Nahrung. Wie die Bastarde der Tiere erst beiden Eltern ähneln, um später immer mehr der Mutter zu gleichen, so stehen ausländische Samen unter dem Einfluß

der Muttererde, in die sie gelegt werden, und passen sich ihr, die ihnen Materie und Form gibt, an. Die Bäume, die im Winter ihr Laub abwerfen, werden mit den Kahlköpfigen und den mausernden Vögeln verglichen. Die Blätter sind nur das Haar- oder das Federkleid der Pflanzen. Allerdings wechselt bei jenen Bäumen diese Behaarung jeden Sommer und Winter, bei den Menschen nur einmal im Leben, aber im menschlichen Leben bedeuten eben die Lebensalter, Jugend und Alter, was bei den Pflanzen Sommer und Winter bedeutet. Bei Pflanzen und Tieren wächst manches durch die Verderbnis anderer. Durch den Landbau wird die Nahrung gar und kräftig, aus der dann die Kulturpflanzen und zahmen Früchte entstehen können. Anderes wächst aber aus Überresten, wie die Läuse und Haare auf dem Körper durch schlechte Nahrung und schlechte Haltung entstehen.

An den Vergleich mit der Tierwelt knüpfen dann im 17. Jahrhundert die ersten Versuche an. Hatten die Wurzeln die Rolle des Mundes, vielleicht auch des Magens der Tiere, so glich die Pflanze hinsichtlich ihrer Ernährung einem auf den Kopf gestellten Tiere. Die Entdeckung des Blutkreislaufs zu Anfang des 17. Jahrhunderts ließ nach einem vergleichbaren Vorgang in den Pflanzen suchen. Das Studium der Saftbewegung hatte allerdings trotz eines hundertjährigen Streites zu keinem abklärenden Resultate geführt, aber es war wenigstens realer Grund für weitere Fragestellungen geschaffen. Aus solchen Versuchen stammen die ersten Andeutungen[1] über die wahre Bedeutung der Blätter durch den italienischen Arzt Marcello Malpighi (1686). Malpighi behauptete, daß die von den Wurzeln aufgenommenen Nahrungsstoffe erst in den Blättern verarbeitet werden müßten, also Umwandlungen unterliegen. Er stützte sich dabei auf Beobachtungen an Kürbiskeimpflanzen, deren Cotyledonen er als Blätter ansprach und deren Entfernung das Wachstum der Knospe verunmöglichte. Noch van Helmont wurde durch einen berühmten Versuch 1648 zu dem Resultate geführt, daß sowohl die verbrennlichen, wie die mineralischen Bestandteile der Pflanzen einzig aus dem Wasser gebildet würden. Sein Weidenzweig, den er durch fünf Jahre in einem Topf voll abgewogener Erde kultivierte, wurde täglich mit Regenwasser übergossen. Eine starke Weide erwuchs, deren Gewicht das 33fache des Zweiges ausmachte. Die Erde hatte dagegen nur ein ganz geringes an Gewicht verloren. Das Wasser erschien so als Urstoff aller Dinge, eine Ansicht, die schon 22 Jahrhunderte vorher der griechische Philosoph Thales von Milet vertreten hatte.

1) Der erste, der die Blätter als Organe der Ernährung erkannte, dürfte übrigens der große Künstler und Universalgenie Lionardo da Vinci (1452—1519) gewesen sein. Er stellte auch Versuche mit Kürbiskeimlingen an, die sich in einer Wasserschüssel „vermittels der Luft“ ernährten und Früchte ansetzten. Er erkannte, daß freistehende Gewächse kräftiger gediehen, daß die Pflanze Luft und Licht suche und selbst „verdorbene“ Luft verwerten könne.

Nähere Vorstellungen über die Zubereitung der Nahrung findet man erst in einem Briefe des berühmten Physikers Mariotte aus dem Jahre 1679, in welchem er seine Anschauungen über die Umwandlungen in den Pflanzen darlegte, in klarem Gegensatz zu den überkommenen Anschauungen der Präexistenz der Pflanzenstoffe im Boden. Bei der Destillation und Verbrennung sollten die gleichen Produkte wieder gebildet werden, die die Pflanzen aus der Erde aufgenommen hatten.

Während der Herrschaft der Phlogistonlehre waren die positiven Fortschritte auch in der physiologischen Richtung der Pflanzenchemie nicht wesentlich. Die leichter verständlichen Vorgänge des Abbaues suchte Stahl (1697) durch mechanische Vorstellungen über die Fermentationen, Gärung und Fäulnis zu erklären. Er kannte die Übertragung derselben durch Infektion und interpretierte sie als eine Bewegungsübertragung, woran im wesentlichen bis zum Auftreten Pasteurs, also noch etwa 150 Jahre die besten Köpfe festhielten.

Van Helmont hatte bereits in seinem „gas silvestre“ eine „Luftart“ von der gewöhnlichen Luft zu unterscheiden gelehrt, die bei der Fäulnis und Verbrennung auftrete. Indessen sind seine und Boyles Beobachtungen ohne nachhaltige Wirkung geblieben. Erst die systematischen Untersuchungen Blacks (1728—1799) brachten eine endgültige Bekanntschaft mit der Kohlensäure, deren Identität mit dem Gase der Verbrennungen, der Atmung und Gärung sichergestellt wurde (1757). So wurde Black, obwohl bereits van Helmont mit Gasen experimentiert und den Begriff des Gases geschaffen hatte, doch erst der Begründer der nunmehr ihre Triumphe feiernden „pneumatischen“ Chemie, deren erfolgreichster Vertreter der geniale Experimentator und vielseitige Schriftsteller, Theologe, Metaphysiker, Naturforscher Priestley (1733—1804) wurde, der sich indessen bis zu seinem letzten Lebensjahre von den Theorien der Phlogistiker nicht loszureißen vermochte.

Auch Hales, den wir früher schon genannt hatten, hielt die Blätter ausschließlich für Transpirationsorgane und erkannte keine Beziehung zu den luftartigen Stoffen, aus denen nach seinem Ausspruche die Pflanzen ebenfalls ihre Nahrung beziehen sollten. Hales' Ansicht wurde überdies vergessen. Im Jahre 1754 erschien ein Buch über die Bedeutung der Pflanzenblätter von dem Physiologen Bonnet, in welchem sich die bemerkenswerte Beobachtung, daß grüne, im Wasser untergetauchte Blätter im Sonnenlicht Gasblasen aufsteigen lassen, zum ersten Male aufgezeichnet findet. Aber Bonnet verstand den Vorgang nicht und meinte, daß es sich um adhärierende Luftblasen handle, die durch die Wärme ausgedehnt würden.[1]

1) Näheres siehe bei A. Hansen, Geschichte der Assimilation und Chlorophyllfunktion. 1882. — Die Geschichte der Pflanzenernährungslehre ist besonders in der klassischen „Geschichte der Botanik“ von J. Sachs, 1875, behandelt.

Als Entdecker der Kohlensäureassimilation wird mit Recht der holländische Arzt Jan Ingenhouss (1730—1799) gefeiert. Ihm waren Priestleys Feststellungen über die Luftverbesserung durch Pflanzen im Licht bekannt. In seinen Hauptwerken (1779 und 1796) wies er zuerst mit Klarheit darauf hin, daß „das größte Geschäft der Ernährung durch die Blätter in der Atmosphäre geschieht". Es schien ihm „mehr als wahrscheinlich, daß die Gewächse ihre Hauptnahrung von der Zersetzung und der Erzeugung der fixen Luft oder des kohlensauren Gases hernehmen". Priestley, in den theoretischen Anschauungen der Zeit befangen, vermochte seine Entdeckungen nicht richtig zu interpretieren. Er gab 1779 an, daß die Pflanzen die Luft auch verschlechtern könnten. Ingenhouss zeigte, daß dies in der Nacht tatsächlich der Fall sei, ebenso im Schatten bei Tage. Er wußte, daß die Sauerstoffproduktion an das Vorhandensein der grünen Substanz gebunden sei, daß auch Flechten und Moose, nicht aber Pilze diese Luftverbesserung, d. h. Sauerstofferzeugung ausführen können. Er hatte Kenntnis von der Bedeutung des Lichtes für die Kohlensäurezersetzung und vermochte Assimilation und Atmung, soweit es damals überhaupt möglich war, auseinander zu halten. Er vermochte anzugeben, daß nichtgrüne Pflanzenteile, wie Wurzeln, Blüten und Früchte, selbst am Licht Kohlensäure ausatmen, auch wußte er, daß der Humus keinen Nährwert für die grünen Gewächse besitze.

Über die Quelle der Kohlensäure sowie über die Entstehung des Sauerstoffs war Ingenhouss sich noch nicht im reinen. Er nahm an, daß die Pflanze die selbst bereitete ausgeatmete Kohlensäure wieder aufnehme. Für seinen Scharfsinn zeugt der Ausspruch, es könne wohl im System der Chemie der Fehler liegen, wenn ein Kohlensäuregehalt der Luft verneint wurde. Ingenhouss hatte auch die Kohlensäureentwicklung des Bodens konstatiert und mißtraute mit Recht dem Ausspruche Lavoisiers, daß die Luft keine Kohlensäure enthalte.

Die Lehren Ingenhouss' wurden durch Senebier ausgestaltet. In seinen Werken (1782—1800) zeigte Senebier, daß die Fähigkeit zu assimilieren nicht von der Form der Organe abhängig sei und daß auch grüne Zweige im Lichte Sauerstoff produzieren. In zahlreichen Versuchen wurde bewiesen, daß es stets nur grüne Organe sind, die zu assimilieren vermögen. Als Quelle des ausgeschiedenen Sauerstoffs erkannte Senebier die Kohlensäure, denn kohlensäurereiches Wasser lieferte im Licht mehr Sauerstoff als kohlensäurearmes. Der Sauerstoff mußte durch die Blattätigkeit entstanden sein, denn die in der Pflanze schon vorhandene Luftmenge war viel zu gering, um die reichliche Produktion an Sauerstoff zu erklären. Diese Produktion wurde als Folge der Licht-, nicht der Wärmewirkung erkannt. Einen Rückschritt gegenüber Ingenhouss bedeutet die Annahme, die Kohlensäure werde durch die Wurzeln aufgenommen. Auch hatte Senebier viel weniger klare

chemische Vorstellungen und stellte sich den Kohlenstoff beim Assimilationsvorgang immer als amorphe Kohle vor.

Am Beginn des neuen Jahrhunderts steht das wichtige Werk Th. de Saussures, „Recherches chimiques sur la végétation“ (1804), sowohl durch viele neue Beobachtungen als durch quantitative Ausgestaltung der großen Entdeckungen seiner Vorgänger gekennzeichnet. Saussure zeigte, daß Blätter in von Kohlensäure befreiter Luft absterben. Auch in destilliertem Wasser gezogene Pflanzen vermehrten ihr Trockengewicht; sie verbrauchten also jene prozentuell so geringen Mengen Kohlensäure der Luft, die darinnen mittlerweile nachgewiesen worden waren. In der Folge bemühte sich Saussure, den Kohlensäuregehalt der Luft festzustellen. Er konstatierte, daß bei der Kultur von Pflanzen in abgeschlossenen Räumen sich das Volumen nicht ändere, da die verbrauchte Kohlensäure durch das gleich große Volumen freiwerdenden Sauerstoffs ersetzt wird. Dieser Sauerstoffbildung geht die Vermehrung der Trockensubstanz parallel. Diese ist aber größer, als dem aufgenommenen Kohlenstoff entspricht, es mußte somit auch das Wasser chemisch gebunden worden sein.

Die nächsten 40 Jahre bringen einen Rückschritt. Die Landwirtschaft nimmt von den Lehren der eben genannten Forscher keine Notiz. Sie steht ganz unter dem Einfluß der besonders durch Thaer verbreiteten Humustheorie. Diese Lehre, verwandt mit den Anschauungen der Alten über die Vorbereitung der Pflanzennahrung im Boden, besagte daß die Pflanze aus den organischen Resten der abgestorbenen Vegetation ihre Materialien für den Aufbau des verbrennlichen Leibes beziehe. Auch über die Entstehung und Bedeutung der unverbrennlichen Anteile herrschte lange Streit, bis es endlich Liebig durch die Kraft seiner Argumente und die hinreißende Sprache seines wiederholt neu aufgelegten Werkes, „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ (1. Auflage 1840) gelang, trotz allen Widerstandes der Praktiker sowohl wie der Gelehrten, den von seinen Vorgängern ermittelten Wahrheiten zur allgemeinen Anerkennung zu verhelfen. Welche Schwierigkeiten Liebig zu überwinden hatte, erhellt wohl auch aus der Tatsache, daß selbst Saussure, den wir gleich auch unter denen aufzuzählen haben werden, die die Bedeutung der Aschenstoffe bewiesen, für die Humustheorie, allerdings im späten Alter, wieder Argumente vorbrachte. Liebig selbst hatte eigentliche pflanzenphysiologische Untersuchungen nicht ausgeführt, aber seine Ideen befruchteten das methodische Arbeiten seiner Zeitgenossen, so daß er doch indirekt auch für eine reiche Vermehrung des physiologischen Tatsachenmaterials wirkte. Dadurch wurden dann auch jene Irrtümer berichtigt, zu welchen vor allem die Unvollkommenheit des damaligen Wissens seinen kritischen Geist geführt hatte.

Ehe wir indessen auf diese Entwicklung der Pflanzenchemie im Zeitalter Liebigs zu sprechen kommen, müssen wir der Geschichte der Aschenstoffe einige Bemerkungen widmen.

Schon in den ältesten Zeiten, von denen wir Kunde haben, sind die Eigenschaften der Holz- und Pflanzenasche überhaupt bemerkt und zu nützlichem Gebrauche verwertet worden. So haben die Israeliten bereits die alkalischen Stoffe der Asche als Reinigungsmittel gebraucht. Die Pflanzenasche ist das älteste Alkali. Aristoteles beschreibt bereits die Auslaugung der Holzasche und die Gewinnung eines salzartigen Körpers durch Eindampfen der so gewonnenen Lauge. Bei Plinius finden wir diesen salzartigen Körper bereits der Soda gegenübergestellt. Frühzeitig wußte man die gleiche Verbindung in reinerer Form auch durch Verbrennen des Weinsteins zu gewinnen; Dioskorides beschreibt sie als eine weiße kaustische Substanz, die sehr zerfließlich ist. Das durch Auslaugen und Einkochen der Asche in Kesseln oder Potten gewonnene Salz (kohlensaures Kali) wurde dann Pottasche genannt, welcher Ausdruck als potasse, potash, potassio für das Kali in die Weltsprachen überging.

Bis in die Zeit Lavoisiers wurde eifrig darüber gestritten, ob diese Pottasche des Holzes oder des Weinsteins bereits in der Pflanze vorhanden sei oder erst durch den Verbrennungsprozeß entstehe. Gerade die älteren Schriftsteller wie Paracelsus (1615), Libavius (1595), später Hiärne (1706) und Bourdelin (1727) erkannten die Präexistenz des Alkalis in der Pflanze, während ein van Helmont und Boyle (1661) die Bildung durch die Verbrennung annahmen, einer Ansicht, welcher noch die führenden Chemiker des 17. und zum Teil sogar des 18. Jahrhunderts beipflichteten (Lemery, Tachenius, Kunkel, Becher, Stahl, Boerhave).

Den richtigen Weg der Aufklärung beschritt 1764 Marggraf, indem er zeigte, daß im Weinstein und Sauerkleesalz, die man, wie wir wissen, fälschlich für Säuren hielt, während sie saure Salze sind, das Alkali bereits vorhanden sei. Daher mußten sie auch in den diese Verbindungen enthaltenden Pflanzensäften und in der lebenden Pflanze erhalten sein. Rouelle behauptete, 1771, schon vor Marggraf die Existenz des gewöhnlichen Alkalis, des Kalis, in den Pflanzen bewiesen zu haben, und zeigte auch das Auftreten des „mineralischen" Alkalis, des Natrons, in den Pflanzenauszügen. Diese Unterscheidung der beiden Basen des fixen vegetabilischen und des fixen mineralischen Alkalis hatte Duhamel de Monceau 1736 gelehrt.[1] Seitdem das Natron auch in den Pflanzenaschen, das Kali aber durch Klaproth 1797 im Leucit und später noch in anderen Mineralien nachgewiesen wurde, fiel diese Bezeichnung des mineralischen und vegetabilischen Alkalis weg.

1) Sie war aber schon G. E. Stahl bekannt.

Nach und nach verschwanden die Einwände gegen die Präexistenz des Alkalis, besonders seit Wiegleb (1774) bewies, daß sämtliches Alkali vorgebildet sei. Man hatte nämlich eine vermittelnde Theorie gefunden, wonach ein Teil der Asche doch erst bei der Verbrennung neu entstehen müsse. Die Annahme gründete sich auf die Beobachtung, daß gefaultes Holz weniger Pottasche liefere als frisches. Nun wurde aber erkannt, daß dies nur daher rühre, daß ein Teil des Kalis durch das Wasser beim Faulen ausgelaugt werde. Wie sehr aber der Glaube an diese Neubildung der Aschenstoffe durch den Verbrennungsakt sich festgesetzt haben muß, sehen wir an dem merkwürdigen Zusatz, den noch 1804 der Übersetzer von Saussures Untersuchungen über die Vegetation dem deutschen Publikum beifügen zu müssen glaubte: „Ich glaube, meine Leser genugsam von der Unhaltbarkeit der Behauptungen de Saussures überzeugt zu haben, die da angeben, daß die jedesmaligen Bestandteile eines Gewächses regelmäßig so aus der Erde aufgenommen und auch bei der chemischen Analyse nicht anders dargestellt wurden, wie sie in der Pflanze enthalten sind.“ Und bezüglich der Art, wie die Aschenstoffe entstehen könnten, meint er: „Ich bin geneigt, mit Trommsdorf anzunehmen, daß der sogenannte Stickstoff bei dem Einäscherungsprozeß eine wichtige Rolle spielt und vielleicht zur Bildung des Kalks, und vorzüglich der Alkalien usw. wesentlich mit beiträgt.“

Hatte man so genug Mühe, um nur zu beweisen, daß die Aschenstoffe bereits in der Pflanze vorhanden seien, so kostete es nicht weniger Arbeit, ehe man über die Art, wie sie hineingekommen wären, Klarheit gewann. Die bis ins 19. Jahrhundert fortlebende Anschauung, die Mineralstoffe seien durch den Lebensprozeß der Pflanze in dieser entstanden fußten einmal auf den Versuchen van Helmonts und Boyles, wonach die gesamte Pflanzensubstanz aus dem Wasser entstanden sein sollte[1], dann aber auf der von diesen und anderen Untersuchern immer wieder beobachteten Erscheinung, daß bei der Destillation von Wasser stets ein erdiger Rückstand zurückbleibe. Diese Erscheinung hatte man so lange für eine Umwandlung von Wasser in Erde angesehen, bis Lavoisier in einer seiner ersten Arbeiten (1770) durch genaue Wägungen feststellte, daß der erdige Rest durch die Auflösung einer kleinen Menge der Glassubstanz durch das Wasser gebildet worden sein müsse. Scheele bewies die Identität dieses Rückstands mit der Glassubstanz und in der Folge konnte der berühmte englische Chemiker H. Davy, der auch ein Buch über Agrikulturchemie schrieb, durch Leitfähigkeitsprüfungen beweisen, daß selbst solches Wasser, welches den bisherigen Methoden nach als chemisch rein galt, Salze gelöst enthalte, eine weitere Hilfe, um den Glauben zu zerstören, reines Wasser genüge für die Pflanzenernährung.

1) Für diese Möglichkeit äußerten sich noch Humboldt 1793, Saussure 1802.

Noch im Jahre 1800 stellte die Berliner Akademie die Preisfrage auf: „Von welcher Art sind die erdigen Bestandteile, welche man mit Hilfe der chemischen Zergliederung in den inländischen Getreidearten findet? Treten diese in solche so ein, wie man sie findet, oder werden sie durch die Wirkung der Organe der Vegetation erzeugt?“ In der Preisschrift Schraders wird dann die Antwort gegeben, daß diese Mineralstoffe durch den Lebensprozeß erzeugt würden. (!)

Wieder war es die Anlehnung an die Verhältnisse im Tierkörper, wenn man die „Salze“ des Bodens mit dem Kochsalz verglich und sie als Gewürze oder Reizstoffe ohne Nährwert für die Pflanze und ohne wesentliche Bedeutung hinstellte. Gegen diese Anschauung wandten sich Senebier, Davy, Saussure. Letzterer wies nach, daß die Mineralstoffe aus dem Boden aufgenommen werden und sich in gleicher Art und Menge in der Pflanze wiederfinden, wie sie der Erde entzogen wurden. Seine Beobachtungen erstrecken sich insbesondere auf den Kalk, die Phosphorsäure und das Kali. Die Bedeutung von Kalk und Gips für den Feldbau waren schon lange bekannt. Daß Phosphor ein Bestandteil auch der Vegetabilien sei, bewies Marggraf 1743 durch Darstellung desselben aus Weizen, Senf. Als derjenige, der die Bedeutung von Alkaliphosphaten für die Pflanzenernährung erkannte, wird der Earl of Dundonald (1795) genannt. Die Magnesia oder Bittererde ist zuerst von Black 1755, dann 1760 von Marggraf beschrieben und vom Kalk unterschieden worden.

Saussure wies auch darauf hin, daß man die Basen in den Pflanzen zu deren wesentlichen Bestandteilen rechnen könne, denn „ihre Geneigtheit, chemische Verbindungen einzugehen, mache sie geschickt, mehrere Bestandteile, welche tauglich sind, zur Nahrung der Pflanze zu dienen, in den Saft derselben einzuführen“. Er zeigte auch, daß den Pflanzen die Fähigkeit zukomme, aus Salzlösungen der verschiedensten Art das aufgelöste Salz aufzunehmen. Diese Beobachtung mußte den Ansichten C. Sprengels (1839), wonach gewisse Elemente entbehrlich, andere aber unentbehrlich seien, obwohl sich beide Gruppen in den Aschen vorfänden, zu Hilfe kommen. Indessen waren Sprengels Angaben sowohl nach der qualitativen wie nach der quantitativen Seite noch recht fehlerhaft. Als unentbehrliche Mineralstoffe nannte er: Kali, Natron, Eisen, Mangan, Magnesia, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure.

Unterdessen hatte ein ungenannter Freund der Naturwissenschaften in Göttingen, durch Liebigs Auftreten hierzu bewogen, eine Preisfrage nach der besten Darstellung der Bedeutung der Mineralstoffe ausgeschrieben. Die Arbeit der Preisträger Wiegmann und Polstorff (1842) stellt den Beginn einer Ära der exakten Forschung vor. Sie bewiesen, daß in ausgeglühtem Sande gezogene Keimpflanzen nicht mehr Mineralstoffe enthielten, als in den Samen bereits vorhanden waren. Der

Glaube an die Neubildung unverbrennlicher Bestandteile durch den Vegetationsprozeß war damit endgültig widerlegt. Aus den Aschenanalysen allein konnte indessen die Bedeutung der einzelnen Elemente nicht gewertet werden. Es bedeutete daher einen namhaften Fortschritt, als der Fürst zu Salm-Horstmar in den Jahren 1849—1856 die sogenannte Differenzmethode einführte. Sie beruht auf dem Prinzip, Pflanzen in einem an sich nährstofffreien Medium zu erziehen, dem man Salzlösungen von genau bekannter Zusammensetzung zufügt. Durch Weglassen einzelner Elemente in diesen Lösungen kann man den Unterschied im Verhalten der Pflanze gegenüber der vollwertigen Nährlösung und damit die Bedeutung des betreffenden Elementes feststellen. Die auf diese ersten Versuche sich aufbauende experimentelle Sandkultur ist dann besonders durch Hellriegel vervollkommnet worden, während auf Anregung Liebigs Sachs, Knop und Nobbe die seither in unendlich vielen Kulturversuchen mit Erfolg angewandte Wasserkulturmethode einführten.

Während so die für den Feldbau höchst wichtigen Bedingungen der Teilnahme der Mineralstoffe an der Vegetation im wesentlichen so weit aufgeklärt wurden, als es die Bedürfnisse der Praxis erforderten, wurden auch die Hauptzüge des Stoffwechsels, soweit sie in Liebigs Schriften eine noch unvollkommene Darstellung erhalten hatten, ausgebaut. Es sind hier besonders jene Probleme zu erwähnen, die mit der Liebig noch wenig zugänglichen Welt der Mikroben zusammenhängen. Die Bedeutung der organischen Verbindungen des Bodens und der Ursprung und die Bedeutung der Stickstoffverbindungen des Bodens für das Pflanzenwachstum gehört hierher. Aber auch hinsichtlich der Atmung der Pflanzen hat die Folgezeit Liebigs Lehren berichtigen müssen.

Liebig hatte die Pflanzenatmung geleugnet. Die Sauerstoffaufnahme und Abgabe von Kohlensäure hatte schon Scheele (1777) beobachtet. Ingenhouss und Lavoisier hatten sie ebenfalls beschrieben; letzterer hatte diesen Vorgang in seinen berühmten Untersuchungen über die Entstehung der tierischen Wärme mit der tierischen Atmung verglichen und Saussure endlich konnte mit Bestimmtheit angeben, daß die Pflanzen fortgesetzt im Licht wie im Schatten Kohlensäure produzieren, im ersteren Falle aber sie sofort wieder verarbeiten, so daß sie nicht nach außen abgegeben wird. Diese Angaben hätten die mehrfach beobachtete Wärmeproduktion mancher Pflanzenorgane genügend verständlich machen können. Indessen wurde auch dieser Teil der pflanzenchemischen Lehren in den nächsten Jahrzehnten wenig beachtet und erst H. v. Mohl und Garreau (1851) gelang es, der Lehre von der Kohlensäureproduktion der Pflanze allgemeine Anerkennung zu verschaffen. Mit Atmung pflegte man bis dahin den gesamten Gasstoffwechsel zu bezeichnen. Die Unterscheidung in Tag- und Nachtatmung war weder genügend exakt noch eindringlich. Es war daher sehr zweckmäßig, als

der um die Erforschung der Atmung höchst verdiente J. Sachs in seiner „Experimentalphysiologie“ für die Kohlensäureverarbeitung den Ausdruck Assimilation einführte. Seither versteht man unter Atmung schlechtweg stets die Kohlensäurebildung allein. Nach zwei Richtungen mußte aber mit dem Fortschritt der Wissenschaft die ursprüngliche Definition für diesen Prozeß eine Änderung erleiden. Man hatte diese Kohlensäureproduktion der Energiegewinnung gleichgestellt und auch immer eine Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs vorausgesetzt.

In der Folge erwies es sich, daß auch andere Energiequellen, insbesondere aber, soweit es sich um den Stoffwechsel eigenartiger Mikroben handelt, auch Oxydationen unorganischer Stoffe (H_2S, NH_3 usw.) zur Energiegewinnung ausnutzbar sind. Auf der anderen Seite konnte Kohlensäureproduktion ohne Sauerstoffaufnahme, unter Entziehung des Sauerstoffs sauerstoffreicher Verbindungen, konstatiert werden. Dieser Vorgang, von Pflüger 1875 als „intramolekulare Atmung“ bezeichnet, ebnete erst den Weg zum Verständnis der Gärungserscheinungen und damit einem näheren Verständnis der chemischen Erscheinungen der Stoffumwandlungen in den Organismen überhaupt.

Was die Stickstofffrage anbelangt, so hatte Liebig der Bedeutung des Ammoniaks eine zu große Rolle, derjenigen der Technik, für die Versorgung der Kulturgewächse mit diesem Element eine zu geringe zugestanden. Die Stickstoffassimilation blieb noch längere Zeit nach Aufklärung jener des Kohlenstoffs unbekannt. Priestley und Ingenhouss hatten auf Grund gelegentlicher Beobachtungen den irrigen Schluß gezogen, daß lebende Pflanzen beträchtliche Mengen freien atmosphärischen Stickstoffs zu verarbeiten imstande seien. Saussure wies aber 1804 nach, daß den grünen Pflanzen dieses Vermögen abgehe und lenkte die Aufmerksamkeit auf den Ammoniakgehalt der Luft. Liebig kannte wohl die Umwandlung der Ammoniaksalze aus verwesendem Harn bei Gegenwart von Basen in Nitrate; für die Ernährung der Pflanzen rechnete er aber fast ausschließlich mit dem Ammoniak, das durch Regen und Tau stets wieder der Erde zugeführt werde. Er hob wohl hervor, daß, obwohl diese Stickstoffmengen „ausreichend seien für alle Früchte, die der Landwirt erzielen wolle“, „die Atmosphäre im ganzen genug für alle Gewächse, aber der Zeit nach nicht genug für einzelne darbiete“. Er meinte, „daß die Atmosphäre allein, also ohne den Boden zuzuziehen, so viel Stickstoffnahrung, als für den intensivsten Betrieb erforderlich sei, zuführe, und daß es sich nur darum handle, durch die geschickte Behandlung der Felder und die richtige Wahl der Fruchtfolge das Maximum, was die Atmosphäre darbiete, auf den Feldern in Form von Futter- und Korngewächsen zu verdichten“. Der Stickstoffreichtum des Bodens wurde überschätzt, da man allen Stickstoff, auch den kaum verwertbaren und den zunächst in den lebenden Bodenorganismen festgelegten, mit-

rechnete. Auch der Gehalt der Atmosphäre an flüchtigen Stickstoffsalzen scheint durch ungenaue Analysen überschätzt worden zu sein. Liebig wies auf die, gegenüber diesen natürlichen Quellen geringen, Ammoniakmengen hin, die man aus dem Leuchtgas und durch die Verwertung tierischer Abfälle in Form von handelsmäßigen Ammoniaksalzen gewinnen könne und die nur einer kleinen Anzahl Landwirten nützen könnten.

Seither haben Wissenschaft und Industrie in der bald als außerordentlich bedeutsam erkannten Frage der Stickstoffversorgung große Fortschritte gemacht. Der Bodenbakteriologie gelang es festzustellen, daß eine Festlegung des elementaren Luftstickstoffs sowohl durch freilebende, besonders aber durch die mit den Schmetterlingsblütigen vergesellschaftet lebenden Bakterien stattfinde (Hellriegel und Wilfarth 1886). Saussure und Boussingault hatten die Unverwertbarkeit des Luftstickstoffs für höhere Pflanzen überzeugend dargetan. Boussingault hatte aber auch für die Papilionaceen eine direkte Aneignungsmöglichkeit in Abrede gestellt, so daß erst jetzt die uralte Beobachtung von den bodenverbessernden Eigenschaften des Klees und anderer Futtergewächse ihre Erklärung fand. Große Verdienste hatte sich Boussingault auf anderen Gebieten der Stickstofffrage erworben. Er untersuchte die Umwandlung der Ammoniaksalze in Nitrate näher, einen Vorgang, der durch Schlösing und Müntz (1877) als bakterieller Natur erkannt wurde und von Winogradsky durch Auffindung und Kultur der Erreger genügend aufgeklärt wurde (1890). Boussingault fand (1860), daß sich die Nitrate als Stickstoffquelle eignen und als einzige Stickstoffnahrung genügen, was dann auch von anderen Experimentatoren nach verschiedenen Methoden bestätigt wurde. Damit war denn auch der seit Jahrhunderten bekannten Düngewirkung des Salpeters eine wissenschaftliche Grundlage geschaffen, die die mittlerweile erfolgte industrielle Erschließung der großen Lager an Natronsalpeter in Chile befruchtete.

Immer mehr wurde erkannt, daß es die Nitrate sind, denen als direkte Stickstoffquelle der Kulturpflanzen die weitaus wichtigste Stellung zukommt. Die Ansicht Kuhlmanns, daß die Düngewirkung der Nitrate auf einer Reduktion der Nitrate im Boden beruhe, wurde bald widerlegt. Im sterilen Boden kann dies niemals der Fall sein und es ist kein Zweifel, daß die Nitrate als solche oder in Form des Nitratjons in die Pflanze aufgenommen werden, um dort erst die Reduktion zu erfahren. In der Reaktion gegenüber den älteren Anschauungen ging man aber zu weit und wollte eine direkte Verwertung der Ammoniakverbindungen überhaupt nicht gelten lassen, die in allen Fällen erst im Boden der Nitrifizierung unterliegen sollten. Erst in neuerer und neuester Zeit ist die Verarbeitung der Ammoniaksalze auch durch steril gehaltene grüne Pflanzen mit Sicherheit festgestellt worden.

Mittlerweile hatte sich die Großindustrie der Stickstoffdünger in außerordentlichem Maßstabe entwickelt. Sie hat auf die Bedürfnisfrage der Kulturpflanzen nach der einen oder der anderen der Stickstoffquellen nicht viel Rücksicht zu nehmen brauchen. Die Ammoniaksalz-Nitratfrage ist nunmehr für die wichtigsten Kulturpflanzen hinreichend geklärt. Für die Technik waren ökonomische Gesichtspunkte in erster Linie richtunggebend. Immerhin ist es eine gewisse Beruhigung, die Frage der Verwertung der Ammoniakverbindung wissenschaftlich begründet zu wissen, denn sowohl die ökonomischen Gründe als die durch den Krieg bedingte Umstellung des Wirtschaftslebens haben den Ammoniak- und den ihnen verwandten Kalkstickstoffdüngern eine überragende Bedeutung zugewiesen, da die Nitratdünger teils der natürlichen Erschöpfung zugehen, teils des Seetransportes wegen schwer oder nicht beschaffbar wurden und weil schließlich sich die technische Gewinnung durch die Luftverbrennung in den meisten Ländern als weniger rationell, als teuerer erwies gegenüber der Gewinnung von Kohlen- und Torfammoniak, der Ammoniaksynthese, dem Kalkstickstoff und vielleicht noch anderen Verfahren, die noch keine Großindustrie ins Leben zu rufen vermochten.

Liebigs Anschauungen über die Stickstoffversorgung der Pflanzen bedeuten im ganzen einen Fortschritt; sie entsprachen auch denen Dumas' in Frankreich (1842) und es ist nicht seine Schuld, wenn seine Autorität später dem normalen Entwicklungsgang der Forschung entgegengehalten wurde und diesen verzögerte. Es war jedenfalls ein Rückschritt, wenn Mulder (1842) den Huminstickstoff als Material der Eiweissynthese grüner Pfanzen anerkannt wissen wollte und Liebigs Kampf gegen die Humuslehre blieb auch dort wertvoll, wo er über das Ziel hinausschoß. Ohne eine überzeugende, möglichst wenig paktierende, aber um so mehr die Leser packende Darstellung ist im größeren Publikum eine Ausrottung alter Ansichten sehr schwierig. So muß man Liebigs Auftreten als im höchsten Maße fruchtbar schätzen, auch wenn in der Folge der Humuslehr in einem moderneren Gewande einige Berechtigung zuerkannt werden mußte. Wieder ist es die Bodenbakteriologie, die zeigen konnte, daß viele wichtige Funktionen des Bodens, von denen wir ja eben Beispiele für die Stickstoffverwertung genannt haben, an Lebewesen geknüpft erscheinen, die in der Mehrzahl auf die organische Nahrung des Bodens angewiesen sind. Übrigens hatte schon Liebig die vermittelnde Stellung dadurch angebahnt, daß er auf die Bedeutung der Kohlensäureproduktion des Bodens für die Kohlenstoffversorgung der grünen Pflanzen hinwies, und es fehlt in Liebigs Schriften nur der Hinweis, daß die Verwesungsprozesse und damit jene Kohlensäureentwicklung von Lebewesen hervorgerufen werden. Auf die Erfolge der Bakteriologie hier weiter einzugehen, würde den Rahmen einer Pflanzenchemie, die doch hauptsächlich die chemischen Erscheinungen bei höheren Pflanzen beschreiben will, überschreiten.

An das eben Gesagte wollen wir aber einige Bemerkungen über die Geschichte der Gärungserscheinungen anschließen, denn deren moderne Entwicklung ist berufen, auf die Erkenntnis der stofflichen Umwandlungen auch bei höheren Pflanzen manches Licht zu werfen; ja es ist heute die wichtigste Richtung, die über den näheren Mechanismus der natürlichen Stoffwechselvorgänge einiges Tatsächliches ermitteln ließ, während wir sonst nur mit beiläufigen Vorstellungen uns zufrieden geben müssen. Das gilt natürlich nur für die Prozesse, die das Zusammenspiel der heterogenen Stoffgruppen betreffen; über die genetische Verwandtschaft und die Art der Umwandlungen zwischen chemisch nahestehenden Stoffen sind wir öfters genügend unterrichtet, aber das besagt wieder nicht viel. Tatsächlich sind wir nur dort genügend über die allmählichen und feinen Veränderungen der atomalen Struktur der im Leben agierenden chemischen Stoffe unterrichtet worden, wo es sich um einfache, einzellige Lebewesen mit eigenartig spezialisiertem Stoffwechsel handelt, der in einem Abbau, also einer Vereinfachung der Stoffe besteht, in einem unterbrochenen, daher besser zugänglichen Prozeß, wo ein außerordentliches technisches Interesse die ausgezeichnetsten Hilfsmittel und die ausgezeichnetsten Köpfe ans Werk rief, — und alle diese Bedingungen sind bis heute einzig für die alkoholische Gärung durch die Hefenpilze erfüllt. Daher ist die Erforschung der Hefengärung nicht nur eine Lehrmeisterin der Bakteriologie, sondern auch der gesamten Biochemie geworden.

Bis in die Neuzeit unseres Zeitalters kannte man weder das Material, noch die Produkte, noch die Ursache der Gärung. Die Tatsache, daß nur süße oder süßgemachte Flüssigkeiten in Gärung übergehen, findet man erst im Jahre 1669 in den Schriften J. J. Bechers aufgezeichnet. Der Alkohol erschien manchen überhaupt nicht als durch die Gärung entstanden, sondern schon vorgebildet und durch die Destillation nur von den Verunreinigungen befreit, die ihn am Erscheinen hinderten. Er blieb lange nur der Geist des Weins, des „Branntweins“, und bis ins 19. Jahrhundert wollte man seine Identität mit den trunkenmachenden Stoffen der nicht gebrannten Wässer überhaupt leugnen. Der wahre Geist der Gärungen aber, das bei der Gärung entweichende Gas, die Kohlensäure, wurde, wie wir wissen, erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts näher bekannt und somit jede nähere Einsicht in das Wesen und die stofflichen Umwandlungen der Gärung erst mit dieser Zeit möglich. Der Zucker ist es dann, an welchem Lavoisier seine Untersuchungen über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen ausführt. Sie führen ihn zu der wichtigen Erkenntnis, daß der Zucker im Gärungsprozesse in Alkohol und Kohlensäure gespalten werde. 1815 stellte Gay-Lussac seine berühmte Gärungsgleichung auf und erklärte den Sauerstoff für die Ursache der Gärung. Pasteur entdeckte in der

Bernsteinsäure und dem Glycerin (1857) konstante Nebenprodukte der Gärung und damit wichtige Anhaltspunkte für die Kompliziertheit der Vorgänge der Gärung. Diese selbst wurden aber viele Jahrzehnte nicht weiter studiert, da sich die Lehre von der vitalen Ursache der Gärung durchrang und die Chemiker daher den Physiologen und Bakteriologen so lange das Feld räumten, als mit der Entdeckung der zellfreien Gärung durch E. Buchner (1897) wieder eine Grundlage geschaffen schien, mit chemischer Methodik das Problem weiter zu bearbeiten.

Die hervorragendsten Chemiker der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts hatten sich mit der Gärung beschäftigt. Außer Gay-Lussac in Frankreich noch Thenard und Dumas, und auch Pasteur, der endlich die wissenschaftliche Welt zu überzeugen vermochte, daß die Hefe ein belebtes Wesen sei und als solches behandelt werden müsse, war von der Chemie ausgegangen. Die Hefe, zuerst von Leeuwenhook 1680 beobachtet, wurde zu Anfang des 19. Jahrhunderts von Erxleben und Thenard als Organismus angesehen, worauf Kützing (1834), Cagniard-Latour (1835), F. Schulze (1836) und Th. Schwann (1837) unzweifelhafte Beweise für diese Anschauung erbrachten. Diese Ansicht mußte aber infolge der Verhöhnung, die ihr die führenden Chemiker der Zeit entgegenstellten, so lange zurücktreten, bis Pasteur durch seine systematischen Untersuchungen über die alkoholische und andere Gärungen und Fermentationen nicht nur die Bedeutung der Hefe, sondern der Mikroben überhaupt für immer festlegte.

Mit der Feststellung der verbindenden Rolle der Bakterien zwischen Pflanze und Tier, mit dem Studium dieser einzelligen Lebewesen, die man, als dem Pflanzenreiche näher stehend, diesem zurechnete, gewann die Pflanzenchemie viele Anregungen, die auch der Erkenntnis des Stoffwechsels höherer Lebewesen zugute kamen. Die Fermentationen wurden die biochemisch am besten bekannten Vorgänge; mit dem Studium der pathogenen Bakterien kamen die Mediziner der Pflanzenchemie wieder, wie in älteren Zeiten, näher.

Seit dem Jahre 1897 begannen sich die Chemiker wieder mit der Gärung zu beschäftigen. Es zeigte sich allerdings bald, daß das System dadurch nicht sehr wesentlich vereinfacht worden war, daß man nun mit abgetöteter Hefe oder deren Preßsäften operierte, denn auch die sogenannte Zymase, die sich bald als kein einheitliches Enzym, sondern ein Konglomerat von solchen erwies, war etwas chemisch durchaus Unklares und die Enzyme sind bis heute ein chemisches X geblieben. Aber die wieder aufgenommenen Arbeiten über den Chemismus der Gärung vermochten doch dadurch, daß man das Problem nun von sehr verschiedenen Seiten anfaßte, manches dauernd wertvolle Resultat zu ergeben. Man arbeitete mit lebender Hefe und Hefepreßsäften, anderen Erregern der alkoholischen Gärung, verglich auch die analogen Vorgänge

der Alkoholbildung bei höheren Pflanzen. Man studierte alle die Erreger unter den verschiedensten Bedingungen, prüfte das Verhalten der Zwischenprodukte und solcher Stoffe, die man für Zwischenprodukte hielt, um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob diese Verbindungen bei den natürlichen Umwandlungen die ihnen zugedachte Rolle spielen könnten. Man suchte durch Wechsel der Bedingungen und durch Zusatz bestimmter Stoffe die Gärung aufzuhalten, um ihre einzelnen Stadien untersuchen zu können. Man prüfte auch das Verhalten der übrigen Inhaltstoffe der gärbaren Lösungen wie der Hefen auf ihr Verhalten während der Gärung und erhielt besonders wichtige Resultate bezüglich des Verhaltens der Eiweißstoffe und der Aminosäuren (F. Ehrlich).

Die Summe aller dieser Ergebnisse erlaubt ein anschauliches Bild über den Mechanismus der stofflichen Veränderungen der Zuckerarten und gibt einige Anhaltspunkte über den Chemismus der Umwandlungen der wichtigsten Stoffgruppen ineinander. Wenn hier auch vieles noch der sichernden Überprüfung bedarf, so ist doch so viel sicher, daß die Basis der Verwandlungen in den Organismen überhaupt jene labilen Verbindungen mit 3 Kohlenstoffatomen bilden, die die primären Zerfallprodukte des Zuckers in der Gärung darstellen.

Die Gärung ist, wie gesagt, jenes Gebiet, das uns bisher noch am ehesten in die Feinheiten des Chemismus der Stoffwechselvorgänge zu blicken erlaubte. Auf anderen Gebieten befinden wir uns zumeist in jenem Stadium der Entwicklung, das uns nur unsichere Schlüsse über die Zwischenstufen zwischen Ausgangsmaterial und nachweisbarem Endprodukt zu ziehen gestattet. Dies ist sowohl bezüglich der Zwischenprodukte des Assimilationsvorgangs, wie der der normalen Atmung der Fall, und auch bezüglich des Chemismus der Umwandlungen verschiedener Pflanzenstoffe ineinander im Stoffwechsel ist wenig Sicheres ermittelt. Hier vermag allerdings die Laboratoriumserfahrung die Richtlinien des möglichen Umbaues voraussehen zu lassen, aber als zuverläßlich können dieselben doch nicht bezeichnet werden und die Analyse des Stoffwechsels nach bisheriger Methodik hat doch immer nur, auch wenn sie noch so schnell aufeinander folgende Entwicklungsstadien festzuhalten suchte, nur den bereits vollzogenen Wechsel, nicht aber dessen Chemismus anzugeben vermocht. Die Mikrochemie sucht durch Beobachtungen am möglichst unversehrten pflanzlichen Objekt unsere Kenntnisse auch nach dieser Richtung zu vertiefen, doch sind auch ihr für die Einsicht in den Mechanismus der stofflichen Veränderungen heute überall noch bald die Grenzen gesetzt.

Wie man bei der Gärung vermeintе, einen einfachen Prozeß der Zerlegung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure vor sich zu haben, der anderen Prozessen, wie sie das Laboratorium kannte, gleichen dürfte, und man sich dann bei genauerem Zusehen einer Unzahl miteinander

verflochtener Vorgängen gegenüberfand, dem ganzen Leben, wenn man will, in einem einzelligen Wesen verkörpert, bei welchem kein Vorgang ohne die Mithilfe vieler anderen sich vollzieht, so und noch komplizierter gestalten sich alle biologischen Vorgänge, nicht zuletzt die der Kohlensäureverarbeitung. Wir sehen ab von der wachsenden Erkenntnis der Kompliziertheit des Assimilationsapparates selbst.

Seit Boussingault nimmt man an, daß die Synthese von Zucker der Zweck der Assimilation sei. Mohl und J. Sachs zeigten, daß im Chlorophyllkorn Stärke als Assimilationsprodukt gebildet werde. Seitdem verglich man Assimilationstätigkeit mit Stärkebildung. Die Art der ersten Reduktionsprodukte ist noch nicht ganz sicher. Über die noch vor der Stärke zu erwartenden einfachen Zucker sind die Anschauungen geteilt und es ist noch gänzlich unbekannt, ob die Bildung aller der wesentlichen Zellbaustoffe tatsächlich über diese ersten nachweisbaren Assimilationsprodukte verläuft oder ob sie nicht für manche schon bei den hypothetischen ihre eigenen Entwicklungsbahnen einschlagen kann Wir werden auf die historische Entwicklung des physiologischen Teils der Pflanzenchemie bei diesem noch des näheren zu sprechen kommen einiges hinsichtlich der Erfolge des Zusammenwirkens der früher getrennten Forschungsrichtungen in neuester Zeit noch im folgenden erwähnen, wollen aber zunächst die namhaftesten Erfolge in der Entdeckung und Erforschung der Pflanzenstoffe während der letzten hundert Jahre dem früher hierüber Gesagten zufügen.

Wir hatten davon gesprochen, daß mit Beginn des 19. Jahrhunderts sich die Zahl der bekannten Pflanzenstoffe schnell vermehrte. Im Jahre 1817 beschrieb Sertürner das bereits 1805 von ihm entdeckte Morphin, die erste organische Pflanzenbase, näher. In den drei folgenden Jahren wurden rasch hintereinander die wichtigsten der als Alkaloide bezeichneten wirksamen Stickstoffverbindungen entdeckt, so noch 1817 das Narcotin, 1818 Strychnin, 1819 Brucin und Piperin, 1820 Chinin, Cinchonin und Caffein. Viele andere wichtige Arzneistoffe, stickstoffhaltige und -freie, viele glukosidische Pflanzenstoffe, gefärbte und ungefärbte folgten und ihre Zahl wuchs rasch, als die nähere Untersuchung vielfach in kleiner Menge vorhandene Begleiter erkennen ließ oder der Hauptstoff selbst als ein Gemisch sich entpuppte.

Um die Jahrhundertmitte werden schon gegen 400 Pflanzenstoffe genannt, darunter noch viele mit allgemeinen Bezeichnungen, die später als Gemische erst differenziert wurden. 1882 beschreiben Husemann und Hilger bereits mehr als 200 Pflanzensäuren allein; wir können heute etwa 300 näher beschriebene Alkaloide unterscheiden.

Lange blieben es noch die durch eine wesentliche Eigenschaft, die die Isolierung erleichterte oder besonders wünschenswert machte, ausgezeichneten Stoffe, die allein bekannt wurden. So konnte noch 1858

Rochleder in seiner „Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen“ sagen: „Die Bäume, in deren Schatten wir wandeln, sowie die Kräuter, auf die wir auf einem Gang über eine Wiese treten, sind chemisch unbekannte Dinge. Wir kennen das Salicin der Weiden und Pappeln und das Populin, wir kennen das Amygdalin der Mandeln und das flüchtige Öl der Chamillen und des Salbey, aber eine Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Gewächse haben wir nicht. Wer die Zusammensetzung des Baldrianöls kennt, weiß nichts über die Zusammensetzung dieser Pflanze. Man weiß über die Chinabäume und andere ausländische Gewächse unendlich mehr, als von den Linden und Nußbäumen vor unseren Türen.“

Diese Verhältnisse änderten sich auch später noch recht langsam und noch heute sind wir davon entfernt auch nur die für den allgemeinen Stoffwechsel in Frage kommenden Stoffe sämtlich zu kennen und sind mangels genügender Mittel an wissenschaftlichen Arbeitskräften und materieller Unterstützung meist auf solche Ergebnisse uns zu stützen genötigt, die ein praktisches Interesse im Nebenamt ermittelte. So ist es neben dem Gärungsgewerbe besonders die Zuckerindustrie gewesen, die direkt und indirekt der Pflanzenchemie viel Material zugetragen hat. In solchen Industrien häufen sich die sonst kaum zugänglichen Materialien an solchen Stoffen, die nur in sehr geringen Mengen aufzutreten pflegen. Würde man unkritisch eine Zusammenstellung der Inhaltstoffe der Pflanzen prüfen, dann könnte man leicht der Meinung sein, die Rübe und die Kartoffel und einige wenige andere seien von allen anderen Pflanzen ausgezeichnet durch eine Unzahl einzelner Verbindungen, die sonst nicht oder nur hier und dort sich wiederfinden. In Wirklichkeit sind aber solche Pflanzen nur die Karnickel der Pflanzenchemie.

Auch manche in beträchtlicher Menge verbreitet auftretenden Stoffe, die sich nicht besonders verraten, sind erst spät einer besseren Kenntnis zugänglich geworden. So z. B. die Zellwandstoffe, die die Cellulose begleiten. Es ist aber anderseits einer großen Gruppe von Stoffen noch zu gedenken, bei welchen umgekehrt die Wirkung sich deutlich bemerkbar macht und die bis heute, aus nicht sicher erkannten Gründen ihrer chemischen Charakterisierung sich entzogen, der Enzyme.

Von Bedeutung für die Entwicklung der Kenntnisse enzymatischer Prozesse war die Entdeckung der Wirkung des Magensaftes auf geronnenes Eiweiß durch Spallanzani (1785). Auf pflanzenchemischem Gebiete wurden die Beobachtungen von Kirchhoff, Irvine und Dubrunfaut über die Auflösung der Stärke durch Fermente bemerkenswert. In das Jahr 1833 fällt dann die erste nähere Untersuchung eines Pflanzenenzyms, der Malzdiastase, durch Payen und Persoz. Bald darauf untersuchten Wöhler und Liebig den schon von Robiquet aufgefundenen

„albuminoiden" Körper der Mandelsamen, der das Amygdalin zu spalten vermag und den sie Emulsin nannten (1837).

Von nun an wurden sehr zahlreiche solche Fermente beschrieben, die aber in Wahrheit nur mehr oder weniger gereinigte Extrakte darstellten, die im Reagensglas die gleiche Veränderung auszuführen vermochten, wie in der lebenden Pflanze. Das genauere Studium der biochemischen Prozesse wurde dadurch erleichtert, aber es handelte sich doch fast immer nur um hydrolytische Aufspaltungen zusammengesetzter Stoffe, die über wichtige Vorgänge und Beziehungen nicht direkt verwandter Stoffe nichts zu sagen vermochten. Diese Verhältnisse sind auch nicht wesentlich verändert worden, als es gelang, auch im umgekehrten Sinne, also aufbauend tätige Prozesse im Reagensglase nachzuahmen und Oxydationen mit Hilfe solcher Fermente durchzuführen. Einen größeren Fortschritt bedeutete es dagegen, als man durch völlige Zerreißung der Zellen auch jene Prozesse in ein vereinfachtes Versuchsmilieu zu bringen verstand, die durch sogenannte intrazelluläre Fermente hervorgerufen werden, und die man, wie im Falle der Gärung, als vitale, dem lebenden Plasma allein zugehörige, betrachtet hatte.

Die Fermentreaktionen führen zu einer Auflösung höhermolekularer Verbindungen in einfachere. Dadurch und durch die künstliche Hydrolyse wurden viele Verbindungen bekannt, die später auch als solche in Pflanzenextrakten aufgefunden wurden. Auch der umgekehrte Fall ist in mehreren Beispielen zu verzeichnen. Immerhin ist sicher, daß durch diese Möglichkeit, sonst schwer isolierbare Verbindungen zunächst im höheren Molekularverband herauszunehmen, die Kenntnis gerade der physiologisch wichtigsten Verbindungen beschleunigt worden ist. Dies gilt besonders für die Zuckerarten und die Bausteine der Eiweißstoffe. Es liegt in der Natur der Sache, daß gerade jene Verbindungen, die am lebhaftesten an der Metamorphose der stofflichen Zusammensetzung beteiligt sind, durch ihre Labilität, durch ihre geringe Anhäufung als Intermediärprodukte und durch ihre Löslichkeit am schwersten nachzuweisen oder gar zu isolieren sind. Wo wenigstens noch durch die Gegenwart von Stickstoffatomen einige analytisch wertvolle Eigenschaften vorhanden sind, dort ist auch das Auftreten in sehr kleinen Mengen auftretender Verbindungen von sonst einfachstem Bau noch möglich gewesen. So haben z. B. unsere Untersuchungen, im Colamin und einigen Betainen eine Reihe von einfachsten, zum Teil aber allgemein verbreiteten Basen kennen gelernt, während früher von einfachsten Basen fast nur die leicht flüchtigen Zersetzungsprodukte wie Trimethylamin und ähnliche Amine bekannt waren.

Während also auf der einen Seite erst mit der Vervollkommnung der analytischen Technik schrittweise immer einfachere Verbindungen entdeckt werden konnten, von so einfachem Bau, daß mit deren Auf-

findung auch schon die Konstitution kaum fraglich erschien, sind auf der anderen Seite gerade die kompliziertest gebauten Verbindungen zuerst entdeckt worden und zum Teil noch heute in ihrer Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt. Dies gilt z. B. für das zuerst entdeckte Alkaloid, das Morphin. Es liegt in der Natur der Sache, daß die eigenartig konstituierten Stoffe nicht nur analytisch leichter zu fassen sind, sondern auch eigenartige physiologische Wirkungen offenbaren, die sie verraten.

Eine nähere Erkenntnis des Stoffwechsels läßt sich ohne Aufklärung der Konstitution der beteiligten Verbindungen nicht denken. Auf dem Gebiete der Konstitutionsermittlung hat die Pflanzenchemie sich von jeher der Mithilfe der ausgezeichnetsten Chemiker zu erfreuen gehabt, und dieses Gebiet ist daher heute auch weit besser ausgebaut, als alle physiologisch-chemischen Fragen. Zum Teil waren es theoretische Probleme, die die Pflanzenstoffe zum Ausgang der Untersuchungen machten, vielfach aber auch praktische, da mit der Aufklärung des inneren Baues erst mit einiger Aussicht auf Erfolg an die künstliche Darstellung und die Konkurrenz mit dem Boden gedacht werden konnte. Seit der geglückten Nachbildung des Harnstoffs durch Wöhler im Jahre 1828 wurden immer mehr Naturstoffe in den Laboratorien und Fabriken dargestellt. Aber die ältere Art der Synthese unterscheidet sich doch in manchem von der heute geübten. Ohne nähere Einsicht in die Konstitution des Chinins, die wir seit einigen Jahren erst erworben haben, meinte der Assistent A. W. Hofmanns, Perkin, durch Oxydation des Anilins zu dem wertvollen Fiebermittel gelangen zu können und erhielt einen schönen Farbstoff, der als Mauvein die Reihe der Teerfarbstoffe eröffnete (1856). Damit begann für die Chemie eine höchst ersprießliche Epoche, die durch die großen Werte, die sie schuf, diese Wissenschaft ungemein im allgemeinen Ansehen hob. Bei der Veredlung des Teers zur Farbstoffgewinnung fielen Nebenprodukte ab, die man zu verwerten trachtete, und aus diesen Bestrebungen entstanden neue Industrien, die der Farbstoffsynthese heute nicht viel nachstehen. Wieder war es der Wunsch, das Chinin auf künstlichem Wege nachzuahmen, der zu einer erfolgreichen Richtung der Stoffveredlung und chemischen Synthese, der Gewinnung künstlicher Arzneimittel, führte. Da mittlerweile erkannt wurde, daß die Synthese des Chinins noch gute Weile habe, wurde versucht, es wenigstens durch künstliche, ihm in der Wirkung gleichende Stoffe zu ersetzen. Eine unrichtige Vorstellung von der Natur des Chinins war es, welche zu Anfang der achtziger Jahre zur Synthese von fieberverscheuchenden Chinolinverbindungen aus Teerprodukten führte, die sich aber nicht einbürgerten, bis im Antipyrin und Phenacetin die ersten wichtigen und noch heute viel gebrauchten künstlichen Fiebermittel und Antineuralgika gefunden wurden.

Wie anders die moderne Zeit an solche Aufgaben herantritt, sehen wir, um nur die wichtigsten Probleme zu berühren, an der technischen Synthese des Indigo, die an die völlige Aufklärung der Konstitution dieses Farbstoffs durch A. v. Baeyer anschließt oder an der Synthese des Kautschuks.

Die Überzeugung, daß die organischen Verbindungen der Lebewelt im Laboratorium aus unorganischem Material reproduzierbar seien, hatte die wichtige Folge, daß man ernstlich daran ging die Lebenserscheinungen auf rein chemische und physikalische Vorgänge zurückzuführen, wofür die Entdeckung der Endosmose durch Dutrochet eines der ersten Beispiele lieferte. Die gelungenen Synthesen der Chemiker konnten hingegen nur durch das Resultat, das ihre analytischen Arbeiten ergänzte, der Biochemie dienen, denn der Weg, den sie mit Chlorierungen, Sulfurierungen und Nitrierungen, hohen Temperaturen und Drucken einzuschlagen genötigt waren, konnte keinen Anhalt für die Wege der Natur geben und führte tatsächlich meist nur zu gekünstelten Hypothesen, sofern man sich zu Vergleichen bemüßigt sah.

Mittlerweile hatten aber die chemischen Untersuchungsmethoden immer mehr auf allen Gebieten der Biologie Eingang gefunden, so daß sich auch die Pflanzenphysiologen ihrer selbständig zu bedienen begannen. Damit haben sich heute die Verhältnisse, gegenüber einigen Jahrzehnten vorher, gerade umgekehrt. Da hatten sich die ersten Chemiker, ein Liebig, Davy, Dumas, Berthelot nicht bloß sehr intensiv mit Pflanzenstoffen, sondern auch mit der Agrikulturchemie beschäftigt und die Erfahrungen der Chemie dem Pflanzenbau nutzbar zu machen sich bemüht, während die Pflanzenphysiologen in unfruchtbaren Spekulationen sich ergingen. Heute sehen wir die ersten Chemiker sich zwar wieder auf fast allen Gebieten der Chemie der Pflanzenstoffe betätigen, aber es ist fast immer nur das tote Material, das sie bearbeiten, es interessiert sie die Pflanze nur als Rohstoff, nicht als lebendes Wesen. Eine rühmliche Ausnahme aus jüngster Zeit vermag allerdings durch die Wichtigkeit des Problems und die Erfolge einen Ausgleich zu bringen, zeigt uns aber auf der anderen Seite auch deutlich, wie sehr eine Arbeitsteilung in der Pflanzenchemie erwünscht und nötig war. Eine Mittelstufe zwischen den Untersuchungen an der Pflanze selbst und der Untersuchung ihrer Produkte bilden auch die in neuerer Zeit immer ausgedehnteren Forschungen über die Enzymwirkungen.

Jene Fragen des praktischen Ackerbaues und der mineralischen Ernährung waren eben ungleich einfacher zu bearbeiten. Überdies sind in allen Kulturländern staatliche Institute errichtet worden, um diesen Fragen nach Maßgabe des praktischen Bedürfnisses weiter nachzugehen. Das tiefere Eindringen in die Geheimnisse der Pflanzenzelle hat eine Subtilität sowohl hinsichtlich des stofflichen, wie des anatomischen Auf-

baues enthüllt, die zu einer verfrühten Anhandnahme pflanzenphysiologischer Stoffwechselprobleme die Chemiker wenig einzuladen vermochte.

Die neuesten Forschungen von Willstätter u. Stoll[1] haben neben vielen positiven Ergebnissen in Detailfragen des Assimilationsvorgangs nicht zum wenigsten auch insofern wichtige Resultate gebracht, als sie in mehrfacher Hinsicht „reinen Tisch" geschaffen haben, nämlich die Ursachen aufdeckten, welche frühere Forscher zu „Scheinernten", irrtümlichen Auslegungen, führen mußten. Wie im Falle des Studiums der Chlorophyllfunktion krankten auch andere physiologische Probleme an der ungenügenden Definiertheit bzw. Reinheit des beobachteten Materials. Muß dies heute, dank Willstätters Arbeiten, nicht mehr für Untersuchungen, die mit Chlorophyll angestellt werden, gelten, so doch für die Erforschung des ganzen Assimilationsprozesses, überhaupt für jede Frage, bei welcher das Plasma als aktiver Reagent mit auftritt.

Unter den Chemikern, die in neuerer Zeit den größten Anteil an der Erforschung von Pflanzenstoffen genommen haben, sind in erster Linie die aus der Münchener Schule Adolf v. Baeyers hervorgegangenen Emil Fischer und R. Willstätter zu nennen. Die Untersuchungen E. Fischers betreffen die Zucker, Nucleinbasen (Purinverbindungen), Eiweißstoffe, Gerbstoffe und Glukoside. Willstätter verdankt man die Konstitutionsaufklärung einer Reihe von Alkaloiden (Tropingruppe), jener der Anthocyane, die Reindarstellung und Charakterisierung in allen wesentlichen Punkten der beiden Komponenten des Chlorophylls, die nähere Kenntnis seiner gelben Begleiter (Carotine). In der Alkaloidchemie wären noch etwa A. Pictet, Ladenburg, Skraup zu nennen, in dem Gebiete der natürlichen Farbstoffe A. G. Perkin, v. Kostanecki, Liebermann, Herzig u. a. Auf dem Gebiete der Terpene O. Wallach, v. Baeyer, Semmler, Tiemann, Harries. Die Chemie der Harze ist besonders durch Tschirch gefördert worden; die flüchtigen Bestandteile der Blätter sind neuerdings durch Curtius und Franzen besser bekannt geworden; Th. B. Osborne hat die pflanzlichen Proteine systematisch erforscht, R. Kobert die Saponine und Phytotoxine, Zopf und O. Hesse die charakteristischen Bestandteile der Flechten, J. Zellner jene der höheren Pilze. Damit ist die Zahl der Forscher, die sich in neuerer Zeit erfolgreich mit der Chemie der Pflanzenstoffe beschäftigt haben, kaum mehr als andeutungsweise berührt. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß es besonders auch viele französische und englische Chemiker und Pflanzenphysiologen sind, die sich dieser Aufgabe widmen. Unter den Vorstehern agrikulturchemischer Forschungsstätten haben sich um die Erforschung von Pflanzenstoffen u. a. verdient gemacht B. Tollens

1) Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. 1918.

(Kohlenhydrate), in vielseitiger Weise besonders aber E. Schulze und sein Schüler E. Winterstein (zusammengesetzte Kohlenhydrate, Hemizellulosen, Amide, Eiweißspaltungsprodukte, Pflanzenbasen, Lecithin).

Den Höhepunkt zeitgenössischer Forschung und Experimentierkunst bedeuten unstreitig die Untersuchungen von Willstätter und seinen Schülern über Chlorophyll und Chlorophyllfunktion. Hier ist zum ersten Male in der Hand eines vielseitigen Meisters die Mithilfe der Grenzwissenschaften und ihrer Methodik in umfassender Weise verwertet worden.

Das Grundproblem der Pflanzenchemie, die Verarbeitung der Kohlensäure im Assimilationsapparat hat durch Willstätter und Stoll in den folgenden Punkten seine Aufklärung gefunden: Das Chlorophyll wirkt nicht nur als Sensibilisator, sondern ist aktiv an der Kohlensäurezerlegung beteiligt. Dagegen ist eine Mitwirkung der gelben Begleiter (Carotine) weder am Assimilationsprozesse noch bei der Atmung nachweisbar. Das Chlorophyll vermag zwar eine labile Additionsverbindung mit der Kohlensäure einzugehen, es ist aber noch unentschieden, ob die Kohlensäure selbst oder ein Derivat derselben addiert wird. „Nicht das Chlorophyll allein, sondern das unbelichtete Blatt, also Bestandteile der Blattsubstanz, die nicht im einzelnen bestimmt sind, verbinden sich mit der Kohlensäure zu lockeren, dissoziierenden Additionsprodukten. Es ist wahrscheinlich, daß dadurch die Zuleitung der Kohlensäure von der Luft zu den Chlorophyllkörnern vermittelt, die Geschwindigkeit der Kohlensäureaufnahme erhöht und die Form der Kohlensäure verändert wird."

Die Lichtenergie bewirkt eine Umgruppierung der Valenzen des gebundenen Kohlensäuremoleküls, wodurch dieses in eine zum freiwilligen Zerfall geeignete isomere Form gebracht wird. Diese selbst scheint der Perameisensäure oder dem Formaldehydperoxyd zu entsprechen, vielleicht auch beiden, insofern die beiden isomeren Formen nacheinander aus der Kohlensäure (dem Kohlensäureadditionsprodukt) entstehen könnten. Durch die Mitwirkung eines Enzyms wird aus der labilen Form Sauerstoff freigemacht. Hier ist der Punkt, wo die Mitwirkung eines chemisch noch ungenügend charakterisierten Faktors, der eine Funktion des Chloroplasten darstellt, angenommen werden muß. Durch die Sauerstoffentbindung gelangt das Additionsprodukt zur Stufe des Kohlenstoffs oder Formaldehyds, was für die Konstatierung der Oxydationsstufe auf das gleiche hinauskommt.

Ob Formaldehyd selbst gebildet wird, ließ sich bisher nicht mit Sicherheit nachweisen. Es ist dies allerdings sehr wahrscheinlich, aber die bisherigen Angaben über den Formaldehydnachweis in grünen Blättern sind, selbst wenn sie gelungen wären, für die Frage nach dem Zwischenprodukt der Kohlensäureassimilation nicht beweisend, da Formaldehyd auch auf manche andere Weise im Blatt gebildet werden kann.

Der bei der Belichtung von Chlorophyll in Kohlensäureatmosphäre gelegentlich nachgewiesene Formaldehyd entstammte zum Teil wohl dem Chlorophyll, zum größeren Teil aber den Begleitern des unreinen Präparats. Eine Loslösung von Zwischenprodukten höherer Oxydationsstufe als C bzw. CH_2O findet nicht statt. Oxalsäure, Ameisensäure usw. sind somit nicht Zwischenprodukte der Kohlensäureassimilation. Der Formaldehyd aber dürfte dann, nachdem der Sauerstoff, wahrscheinlich in zwei Stufen, abgespalten wird, vom Chlorophyll sich trennen.

Eine künstliche Nachbildung der Kohlensäureassimilation außerhalb der Zelle ist mit Hilfe des reinen Chlorophylls nicht realisierbar. Eine Reihe von Fragen harren noch der Erledigung, so bezüglich des Zustandes des Chlorophylls in den Chloroplasten, hinsichtlich der im Assimilationsprozeß wirksamen Enzyme, hinsichtlich „der Unterschiede zwischen den Bedingungen des Assimilationsexperiments und den Verhältnissen in der lebenden Zelle".

Ungezählt sind die Fragen, die sich an das Assimilationsproblem im engeren Sinne, die Verarbeitung der Kohlensäure zu organischen Verbindungen in der Pflanze, anschließen. Auf alle die Lücken unserer Kenntnisse, mögen sie nun die Pflanzenstoffe als solche oder ihre Funktion und Umwandlung im Lebensprozesse betreffen, wird erst eingegangen werden können, wenn das durch die Forschung erschlossene Tatsachenmaterial vorgeführt ist.

Mit dem Hinweis auf die Lücken, die überall unserem Verlangen nach verbesserter Einsicht sich entgegenstellen, wollen wir zu weiteren Arbeiten anregen. Der derzeitige Stand unserer Kenntnisse ist nur auf dem Gebiete der Entschleierung des konstitutiven Bildes vieler und besonders der wichtigeren Pflanzenstoffe befriedigend, um so mehr, als hier auch ein weiterer steter Fortschritt sicher ist. Er ist aber im übrigen ziemlich bescheiden, an dem Grade unseres Wissens und technischen Könnens auf anderen Gebieten gemessen.

So wird wohl noch manche Zeit verfließen, ehe die chemische Seite des Pflanzenlebens, oder wenn man will, die natürlichen Wege des stofflichen Auf- und Abbaues in den pflanzlichen Organismen jene Beschreibung finden kann, wie man sie wohl wünschen möchte und wie sie uns die natürliche Entwicklung der Pflanze nahelegt: Aufzeichnung der Inhaltsstoffe der Samen nach ihrer Lokalisation und der ihrer wartenden Aufgaben, Veränderungen derselben beim Quellen und Keimen, Parallelität der morphologischen und stofflichen Veränderungen, Einsicht in den Mechanismus der atomalen Metamorphosen; Aufnahme und Verwertung der Bodenbestandteile, Aufbau und Regeneration des Plasmas, Ausbildung der Unzahl der Spezialstoffe in ihrer Beziehung zu den allgemeinen Konstituenten des Plasmas, Ausbildung des Chlorophylls und des ganzen Apparates der Assimilation der Kohlensäure und Chemismus

der Neubildung organischer Materie; Chemismus der Ausbildung der Geschlechtsorgane und Geschlechtsstoffe usw.

Von einer derartigen Darstellung sind wir noch weit entfernt, überhaupt von einer solchen, die denjenigen befriedigen kann, der ohne Aufklärung des Chemismus der Erscheinungen nur die äußere Schale der Chemie anerkennt. Unter den heutigen Verhältnissen kann daher eine Darstellung der Pflanzenchemie nur ein Kompromiß bedeuten zwischen dem Bestreben, dieselbe in der oben gezeichneten Weise durchzuführen, und den Grenzen, die die Entwicklung der Pflanzenphysiologie einerseits, der organischen, von ganz anderen Triebkräften in den letzten Jahrzehnten beherrschten Chemie andererseits, uns auferlegt.

Einführung zur Chemie der Pflanzenstoffe.

Begriff der Pflanzenstoffe. Das System der organischen Chemie und das organische Baumaterial der Pflanzen. Das phytochemische System.

Aus der Kohlensäure der Luft und dem Wasser werden durch den phytochemischen Reduktionsprozeß die verbrennlichen Anteile des Pflanzenkörpers gebildet, die nach mannigfacher Umwandlung, unter Aufnahme des Stickstoffs und anderer Elemente in noch nicht näher erkannter Weise, jene Unzahl von Verbindungen darstellen, die wir mehr oder weniger verbreitet im Pflanzenreiche antreffen.

Wollten wir unsere Betrachtung über die stoffliche Zusammensetzung der Pflanzen und deren Veränderungen, die chemischen Erscheinungen der Vegetation, von der Besprechung der hier mitwirkenden Elemente systematisch bis zum stofflichen Bau der kompliziertesten Anteile der „lebenden Substanz“ oder des „Protoplasmas“ führen, so müßten wir dort, wo wir der einfachsten gasförmigen Stoffwechselprodukte gedenken, an die Besprechung der Kohlensäure und des Wassers erst das weite Gebiet der zu Kohlensäure und Wasser verbrennlichen, der sogenannten organischen Stoffe anreihen, ehe wir in unserer Schilderung fortfahren könnten.

Der Faden unserer Darstellung müßte hier schon deshalb eine völlige Unterbrechung erfahren, weil wir zwecks Erreichung einer Übersicht über diese Stoffe zunächst die phytochemischen Verhältnisse zu vernachlässigen uns gezwungen sehen würden, um unter Verwertung auf anderen Wegen gefundener Erfahrungen die Fülle des Materials zu einem brauchbaren System gestalten zu können.

Wir nehmen, um unsere Darstellung der Stoffwechselvorgänge dann ohne größeren Unterbruch aus der Besprechung des stofflichen Rohmaterials entwickeln zu können, die Betrachtung der organischen Stoffe der Pflanzen vorweg. Die organischen Stoffe der Pflanzen und die

Pflanzenstoffe schlechtweg sind eigentlich das gleiche, denn, wenn auch gasförmige, sowie unorganische unflüchtige Verbindungen in den Pflanzen gefunden werden, so haben diese doch keinen Anspruch darauf, als Pflanzenstoffe bezeichnet zu werden. Vor allem gibt es weder bei diesen gasförmigen, noch bei den mineralischen Stoffen irgendeinen, der für das Pflanzenleben irgendwie charakteristisch wäre. Soweit man von solchen eigenartigen, sonst nicht oder kaum genannten Verbindungen, etwa als Zwischenstufen der Stickstoffassimilation gesprochen hat, handelte es sich um durchaus hypothetische Dinge, die nicht einmal einen gewissen Grad der Wahrscheinlichkeit eines natürlichen Auftretens für sich haben.

Die nachweisbaren, stabileren, unorganischen Verbindungen wieder sind identisch mit den bekanntesten, verbreitetsten Stoffen der Mineralwelt oder der Atmosphäre. Sie sind jene Rohstoffe, die der Pflanze erst zugeführt wurden, die etwa im intermediären Stoffwechsel zeitweise abgelagert wurden, vielleicht auch für immer an solchen Stellen, wo das vegetative Leben aufgehört hat, oder sie sind die Produkte des endgültigen Abbaues. Wohl finden wir eine Reihe von Mineralstoffen auch in mehr oder weniger fester Bindung mit organischen Verbindungen, doch treten sie in diesen so weit zurück, daß wir nicht anstehen, derartige Stoffe kurz als organische zu bezeichnen, ohne dem unverbrennlichen Rest zuliebe eine Einschränkung des Begriffes auszusprechen.

Die aus der Kohlensäureassimilation hervorgegangenen verbrennlichen Produkte verdienen es sonach allein, als Pflanzenstoffe bezeichnet zu werden. Unsere Darstellung wird alle derartige Stoffe umfassen bis zu jenen, die nicht mehr als einheitlich im chemischen Sinne betrachtet werden können, die sich entweder bei genauerer Untersuchung als Gemenge erwiesen haben oder aber Komplexe darstellen, die nur biologisch gewertet werden können, wie etwa das Plasma, das Chlorophyllkorn. Letztere werden dann erst bei der Besprechung der Einrichtungen der Pflanzenzellen unser Interesse erregen.

Unter die Pflanzenstoffe wollen wir dagegen noch alle jene pflanzlichen Produkte einreihen, die, wie die Enzyme, sich nur durch ihre Wirkungen offenbaren, deren stoffliche Eigenart dagegen bis auf weiteres rätselhaft erscheint.

Die Pflanzenstoffe bilden einen Teil der „organischen" Verbindungen. Wir können sie, da sie, durch einen Lebensprozeß aufgebaut, gebildet werden, auch als biogene Verbindungen bezeichnen.

Wir wollen im folgenden die Geschichte des Begriffes der „organischen" Verbindungen und der „organischen" Chemie besprechen, um anschließend daran die Gesichtspunkte zu prüfen, nach welchen eine Abgrenzung und Einordnung der Pflanzenstoffe in dem weit ausgedehnteren Reiche der „organischen Chemie" möglich und wünschenswert ist.

Man bezeichnet heute als organische Chemie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen und pflegt nur einige wenige einfachste Verbindungen des Kohlenstoffs anschließend an diesen selbst in der anorganischen Chemie zu besprechen, einerseits, weil ja die chemischen Eigenschaften des Elementes selbst erst durch seine Verbindungsfähigkeiten charakterisiert werden können, dann aber auch deswegen, weil eine Anzahl einfachster Verbindungen tatsächlich recht weit von dem entfernt sind, was man so gemeinhin als organisch bezeichnet hat. Die Grenze läßt sich auch heute noch besser fühlen als definieren, wie Gmelin 1817 in seinem Handbuche der theoretischen Chemie sagte. Zu den unorganischen Verbindungen des Kohlenstoffs wird man in erster Linie die Verbrennungsprodukte der kohlenstoffhaltigen Materie zählen, also Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, dann aber auch die in höheren Temperaturen beständigen Verbindungen, also auch jene, die in hoher Temperatur erst entstehen, wie Schwefelkohlenstoff und Acetylen. Neben den Produkten der Verbrennung sind auch die der Zersetzungsdestillation lange zu den unorganischen gezählt worden, soweit sie nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestanden, wie das Methan und das ölbildende Gas. Diese letztere Einteilung fiel später weg, und es wurde erkannt, daß es nicht angehe, die Kohlenwasserstoffe von den organischen Verbindungen zu trennen, da ja ganze Gruppen von für die Pflanzen charakteristischen Stoffen sich als Kohlenwasserstoffe entpuppten, wie zuerst an den Terpenkörpern bemerkt wurde.

Die Tatsache, daß das charakteristische, gemeinsame Merkmal der verbrennlichen Anteile der Stoffe, die die Organismen zusammensetzen, ihr Kohlenstoffgehalt sei, wurde auch nach der Aufstellung der heute geltenden Elemente durch Lavoisier nicht gleich erkannt. Vorher hatte allerdings schon Stahl in seiner Lehre vom Phlogiston einige Bemerkungen gemacht, die als eine Vorstufe der Lehre von den organischen Verbindungen als Verbindungen des Kohlenstoffs gedeutet werden könnten. Er nahm an, daß die leicht verbrennbaren Stoffe der organischen Welt reichlich Phlogiston enthielten. In reinster Form sei es in dem Ruß enthalten, der bei der Verbrennung von Ölen entstehe. Er ahnte auch den Kreislauf des Prinzips der Brennbarkeit, wenn er davon sprach, daß das bei der Verbrennung in die Luft entweichende Phlogiston von den Pflanzen aufgenommen werde und durch diese auch in den Tierkörper gelange. Die organischen Stoffe sollten neben diesem auch das Element des Wassers enthalten. Da nun das einmal in Freiheit gesetzte Phlogiston sich nur sehr schwer wieder mit Wasser vereinige, so erkläre sich hieraus die Schwierigkeit, die organischen Stoffe aus ihren Elementen wieder aufzubauen.

Erst seit Lavoisier wurde es möglich, die chemischen Verbindungen nach ihrer Zusammensetzung zu gruppieren und nicht mehr nach äußer-

lichen Ähnlichkeiten oder der gemeinsamen Abstammung zusammenzustellen. Lavoisier selbst trennte zwar die mineralischen Stoffe von den vegetabilischen und animalischen, aber er sprach doch nicht von einer besonderen organischen Abteilung der Chemie. Diese Unterscheidung dürfte wohl zuerst Bergmann getroffen haben. In seinem großen Werke „Système des connaissances chimiques" ordnete Fourcroy 1801 die Pflanzenstoffe nach chemischen Gruppen, ohne sich an die botanische Systematik zu halten, wie es früher üblich war. Er unterschied 16 Gruppen, darunter z. B. Zucker, Stärke, Gummi, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Öle, Eiweiß. Dieses System der Pflanzenstoffe, wiewohl noch sehr unvollkommen, da es doch zumeist auf physikalische Eigenschaften sich stützen mußte und innerhalb der einzelnen Gruppen das Unterschiedliche nur sehr ungenau anzugeben vermochte, wurde in der Zukunft besonders dadurch wichtig, weil hier zum ersten Male konsequent ein Unterschied zwischen den chemischen Individuen in der Pflanze und der organisierten Pflanzensubstanz gemacht wurde.

Berzelius machte sich in Schweden in den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts um die Entwicklung der neuen Wissenschaft sehr verdient. Die Unklarheit aber, die zunächst noch in der Chemie der organischen Stoffe herrschte, bewog ihn, die Bearbeitung der Naturstoffe in der 1. Auflage seines Lehrbuches (1812) zu unterlassen, um sie erst in der 3. Auflage von 1827 zu behandeln. Weder Lavoisier noch Berzelius und seine Zeitgenossen hatten dem Kohlenstoff die größte Aufmerksamkeit geschenkt, vielmehr dem Sauerstoff, von welchem ja die ganze Revolutionierung der chemischen Anschauungen ausgegangen war. Das stete Vorkommen des Kohlenstoffs hatte insofern nichts besonders Bemerkenswertes, als die sogenannten organischen Stoffe doch auch Wasserstoff und Sauerstoff enthielten. Ja man zählte die Elemente der organischen Verbindungen geradezu in der von der heute gebräuchlichen Art verkehrten Weise auf, indem man zuerst Sauer- und Wasserstoff zu nennen beliebte. Gay-Lussac und Thenard teilten (1811) die organischen Verbindungen geradezu nach ihrem Sauerstoffgehalt ein, nämlich in die drei Gruppen, die den Sauerstoff in dem schicklichen Verhältnis enthielten, um mit dem vorhandenen Wasserstoff glatt Wasser zu bilden (die Kohlenhydrate späterer Autoren), in solche, welche mehr Sauerstoff enthielten, wozu in erster Linie die Säuren zu zählen sind, schließlich in jene, die weniger Sauerstoff aufwiesen. Damit war allerdings für die organischen Verbindungen im allgemeinen kein brauchbarer Einteilungsmodus gefunden, der sich aber für die Pflanzenchemie allein doch so weit eignete, als er einen Anhalt für die chemische Arbeit in den Pflanzen lieferte, also eine genetische Einteilung vorzubereiten vermochte. Daß manche Pflanzenstoffe überhaupt keinen Sauerstoff enthalten, wurde weniger beachtet, da man, wie schon bemerkt, die Kohlenwasser-

stoffe überhaupt nicht den organischen Verbindungen anreihen wollte. Wasserstofffreie organische Verbindungen, nämlich Naturstoffe, gibt es tatsächlich nicht, aber gerade in jener Zeit hätte man solches annehmen sollen, da man Ameisensäure und Oxalsäure für Oxyde des Kohlenstoffs ansah.

Später konzentrierte sich allerdings bald das Interesse der Chemiker, die mit den Produkten des Pflanzenreichs experimentierten, auf den Kohlenstoff und man erkannte in seiner eigenartigen Verbindungsfähigkeit die Ursache der Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen.

Bisher waren die zahlreichen verbrennlichen Kohlenstoffverbindungen, die man als organische, weil in den Organen der „Organismen" auftretend, zu nennen sich gewöhnte, einzig und allein bei diesen angetroffen worden. Die Pflanze ist dasjenige, das das Unorganische organisch macht, und da die Natur keine Sprünge kennt, sollte man eine Scheidung zwischen Organischem und Unorganischem nur so lange aufrecht erhalten, als man die Zwischenstufen der Organischwerdung nicht zu fixieren vermag.[1] Damals aber war man von der Kenntnis der Assimilationsprodukte, auch der leichter nachweisbaren, noch weit entfernt und die Entstehung der organischen Substanz blieb nicht zuletzt dank der blumenreichen Sprache der die Naturwissenschaften beherrschenden Naturphilosophie zunächst in mystisches Dunkel gehüllt. Eine besondere Kraft, die Lebenskraft, die vis vitalis, sollte es sein, der allein es vorbehalten bliebe, die in den Organismen vorgefundenen Stoffe zu bilden.

Der einflußreiche Berzelius hielt noch bis zu seinem Tode (1848) an dieser Lebenskraft fest, wiewohl eine Reihe von Stoffen der belebten Welt seitdem auch im Laboratorium des Chemikers nachgebildet worden waren. Unter denen, die die Gleichheit der Naturgesetze in der belebten und unbelebten Welt frühzeitig erkannten, verdient besonders Berthollet genannt zu werden, der im Anfang zum 2. Band seiner „Essai de statique chimique" (1803) davon spricht, daß die Bildung und Umwandlung der Pflanzensubstanzen keine anderen Ursachen und Reaktionen erfordern als solche, die bei allen anderen chemischen Veränderungen in Betracht kommen. Er war davon überzeugt, daß es gelingen werde, die Pflanzenstoffe, er dachte besonders an die damals allein besser bekannten Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, künstlich darzustellen.

Der große Umschwung der Meinungen ist an die Nachbildung des Harnstoffs durch Wöhler im Jahre 1828 geknüpft, kam aber erst zum Ausdruck, als weitere und noch eindringlichere Erfolge die Möglichkeit der künstlichen Nachbildung der organischen Stoffe bestätigten. Wöhler hatte schon 1824 die Oxalsäure aus Cyan erhalten, doch diese Nach-

1) Dieser Übergang vom Unorganischen (Kohlensäure) zum Organischen vollzieht sich nach Willstätter und Stoll sogar innerhalb eines organischen Moleküls (Chlorophyll). Die nähere Analyse der Organischwerdung offenbart also einen ganz allmählichen Übergang bis zur Abstoßung des einfachsten Kohlenhydrats (CH_2O).

bildung eines Naturstoffes nicht ausdrücklich als solche bezeichnet; auch stand die Oxalsäure, über deren Wasserstoffgehalt lebhaft gestritten wurde, den einfachen Oxyden zu nahe, um größeres Interesse zu wecken. Anders war es jetzt, als ein Produkt des tierischen Stoffwechsels nachgeahmt wurde. Heute wissen wir, daß der Tierkörper im wesentlichen abbauend arbeitet und seine bildenden, später sagte man synthetischen, Fähigkeiten weit unter jenen der Pflanzen liegen. Auch Berthollet meinte, die chemischen Prozesse im Tierkörper seien derart komplizierte, daß sie weit eigenartigere und schwerer nachbildbare Stoffe aufzubauen vermögen, wozu indessen ebenfalls eine besondere Lebenskraft nicht angerufen werden müßte.

Die Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff kündigte Wöhler seinem Lehrer Berzelius in folgenden Worten an: „Ich muß Ihnen sagen, daß ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Tier, sei es Mensch oder Hund nötig zu haben.“ Er zweifelt aber, ob man diesen Prozeß als ein Beispiel der Bildung einer organischen Substanz aus unorganischen Stoffen betrachten könne, denn es sei auffallend, daß man zur Hervorbringung sowohl von Cyansäure als von Ammoniak immer doch ursprünglich von einer organischen Substanz ausgehen müsse. Ein Naturphilosoph würde sagen, daß sowohl in der tierischen Kohle als aus den daraus gebildeten Cyanverbindungen das Organische noch nicht verschwunden und daß daher immer noch ein organischer Körper daraus hervorzubringen sei.

Die Bedenken Wöhlers und seiner Zeitgenossen waren unbegründet, doch können wir heute seiner grundlegenden Beobachtung andere Bedenken entgegenstellen. Da ist zunächst das, daß der Harnstoff ein letztes Abbauprodukt im Tierkörper bedeutet, nur eine dem kohlensauren Ammonium sehr nahestehende verkappte Verbindung der letzten Stufen des Abbaues, also der Mineralisierung organischer Materie. Dieser Einwand fiel aber weg, nachdem allmählich andere biogene Stoffe nachgebildet wurden, für welche dies nicht mehr vorgebracht werden konnte. Ein zweiter Einwand hatte erst seine Berechtigung, als man derartige Reaktionen kurzweg als Synthesen zu bezeichnen begann. Die Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammonium bedeutet keine Synthese im engeren Sinne, worunter wir nur Neubildungen von Kohlenstoffketten verstehen wollen. Hier sei auf diesen Umstand nur aufmerksam gemacht. Diese Verhältnisse werden uns noch eingehend zu beschäftigen haben, da der Mißbrauch des Begriffes Synthese noch heute, und heute mehr als je, Unklarheiten über den Unterschied der chemischen Fähigkeiten der Pflanzen- und Tierwelt brachte. Diese Unterscheidung von wahren Synthesen und anderen Vorgängen aufbauender Art ist für uns auch deshalb wichtig festzuhalten, weil auf sie eine der Grundlagen der phytochemischen Systematik aufgebaut werden soll.

Mit der Einsicht, daß die organischen Verbindungen künstlich gewonnen werden können, mit der Zunahme der Methoden, die es gestatteten, auch die biogenen Verbindungen in vielfachster Weise nach dem Wunsche des Experimentators willkürlich umzuformen, verschwand der Unterschied zwischen Natur- und Kunststoffen immer mehr.

Es scheint, als ob die Sorge, die verabschiedete Lebenskraft könnte wieder von neuem erwachen, die Chemiker möglichst davon abhielt, dem Gemeinsamen der biogenen Verbindungen, denen man nicht einmal diesen oder einen ähnlichen Sondernamen gab, nachzugehen. Man schenkte auch den so verschiedenen Bedingungen, unter denen die Natur und der Chemiker arbeiteten, bis in die letzten Jahre wenig Beachtung. Eine Chemie der natürlichen Verbindungen wird man daher kaum irgendwo unterschieden finden. Man glaubte vielleicht das wichtige Gesetz der Gleichheit der Kräfte gefährdet, wenn man auf die Verschiedenheit der Wege zu stark hinwies. Weiter mag dazu beigetragen haben, daß die physiologische Chemie sich zum weitaus größten Teil mit den Erscheinungen des Tierkörpers befaßte, in welchen die abbauenden Reaktionen die weniger Eigentümliches aufweisen, vorherrschen. In der Tierchemie handelt es sich in der Hauptsache um die leichter durchsichtigen und aus dem Laboratorium genügend bekannten Hydrolysen und Oxydationen, während in der Pflanze es sich um eigenartige Reduktionen und mit diesen verknüpfte Synthesen handelt, die denen des Chemikers schon deshalb wenig verwandt sind, weil sie sich auf Vorgänge gründen, die durch die strahlende Energie bewirkt werden. So sind es in der Pflanze zwar gleiche Kräfte, wie sie auch dem Laboratorium zur Verfügung stehen, die wirksam werden, aber es haben sich die Chemiker erst seit wenigen Jahren der Lichtenergie in systematischer Weise für ihre Untersuchungen bedient. Das Aufkommen der Lichtchemie auf der einen Seite, das Studium der Enzymreaktionen und der katalytischen Prozesse, also die Milderung der Versuchsbedingungen auf der anderen Seite, haben eine Richtung geschaffen, die nicht mehr alles Heil von der nach dem weiteren Ausbau der synthetischen Methoden verlangenden Experimentierkunst erwartet.

Die Erfolge Berthelots waren es insbesondere, die die synthetische Richtung begründeten. Man hatte in der Folge nicht nur in praktischer Hinsicht jene außerordentlichen Resultate zu verzeichnen, die der Chemie überhaupt erst zu jenem Ansehen verhalf, die sie heute überall genießt; man hatte auch in theoretischer Hinsicht eine feste Grundlage gefunden, da man, vom Einfachen ausgehend, durch bewußte und durchsichtige Komplizierung zu immer höheren Verbindungen aufsteigen konnte, und konnte so ein brauchbares System der organischen Verbindungen schaffen, in welches sich auch mit dem Fortschritt der Erkenntnis der Zusammensetzung und des feineren, inneren Aufbaues die Großzahl der biogenen Verbindungen einreihen ließ.

Hatte man anfangs jede neue Nachbildung biogener Stoffe noch lebhaft begrüßt, so traten diese doch bald gegenüber den künstlichen organischen Verbindungen zurück, wiewohl man bis zur Stunde immer neue Verbindungen, besonders aus dem Pflanzenreich, auffindet. Sind es heute auch viele Tausende von biogenen Stoffen, die wir kennen, so sind es bereits weit über hunderttausend organischer Verbindungen, die überhaupt erhalten wurden. Schon Gmelin hatte sich gelegentlich der Abfassung seines Handbuchs der Chemie 1827 geäußert, daß er bei der schnellen Entwicklung der organischen Chemie nicht nachzukommen vermöge. Eine wahre Massenproduktion, unterstützt besonders auch durch die Organisation der wissenschaftlichen Arbeit für die Farbenfabrikation, setzte dann seit den 70er Jahren ein. Die Zahl der organischen Verbindungen, die Richters Lexikon (3. Auflage, 1910—1912) aufzählt, betrug bereits an 150000, wobei die Salze der Säuren noch nicht einmal besonders gezählt wurden. Allerdings braucht demgegenüber die Zahl der wirklich voneinander verschiedenen biogenen Verbindungen nicht zu verblassen, wenn wir annehmen, daß sich allein die Eiweißstoffe innerhalb der Familien, Gattungen und Arten und je nach dem Organ durch die wechselnde Anordnung ihrer Komponenten unterscheiden. Bisher sind derart kompliziert gebaute Stoffe aber in ihrer chemischen Eigenart immer erst durch die Hydrolyse näher bekannt geworden, wobei sie stets in eine beschränkte Anzahl gleichartiger Verbindungen zerfielen. Außerdem ist die Zahl der in reinem Zustande isolierten und als solche etwas besser bekannten Eiweißstoffe gegenüber der Unzahl von synthetischen Zwischenprodukten der Teerveredlung usw. so klein, daß heute tatsächlich die Zahl der genügend charakterisierten biogenen Verbindungen klein ist gegenüber jener der künstlich dargestellten.

Wenn schon vor dem Weltkriege die biochemische Richtung sich in der organischen Chemie immer mehr vordrängte, so werden die neuen Verhältnisse noch mehr in diesem Sinne wirken. Insbesondere wird die Frage, wieweit eine genauere Kenntnis der aufbauenden Fähigkeiten der Pflanzen die Gewinnung von Nahrungs-, Genuß- und Heilmitteln befruchten kann, die Bestrebungen der Forscher in dieser Richtung wohl nicht mehr zur Ruhe kommen lassen. Die Aufgabe, die nach Liebig der organischen Chemie gesetzt ist, „die Erforschung der chemischen Bedingungen des Lebens und der vollendeten Entwicklung aller Organismen", ist noch lange nicht erreicht; aber es ist mehr als fraglich, ob wir auch nur so weit wären, wie wir es heute sind, wenn man sich der Erreichung dieses Zieles direkter gewidmet hätte. Wenn wir auch ganz davon absehen, daß durch die nützliche Anwendung der Chemie in der Technik vielfach erst die Mittel, seien es staatliche oder private, herbeigeschafft wurden, die sonst unter der heutigen gesellschaftlichen Ordnung wohl nicht in diesem Maße aufgebracht worden wären, so bleibt

noch die weitere grundlegende Tatsache, daß durch das selbstgeschaffene System erst die Möglichkeit des Einblicks in immer kompliziertere Verhältnisse geschaffen wurde, die dann neben der konstitutiven und synthetischen, auch der bioanalytischen Forschung zugute kam. Liebig, der sich in seiner späteren Zeit ausschließlich auf die direkte nützliche Verwertung der chemischen Errungenschaften verlegte, hätte sich heute wohl auch mit der „unnützen Richtung" in der organischen Chemie, wie er die in die Breite gehende Darstellung immer neuer Kunstprodukte nannte, zufrieden gegeben.

Die Bücher[1], die die Theorien der organischen Chemie und die Geschichte dieses Wissenszweiges behandeln, berichten uns alle über die Kämpfe um die Theorien hinsichtlich des inneren Baues der organischen Verbindungen, wobei Natur- und Kunststoffe in gleicher Weise das Material der Forschung bildeten. Es ist aber doch, wie man meinen sollte, von einigem Interesse, das Unterschiedliche der Wege und Resultate der Natur auszusondern.

Die Bedeutung einer jeden Systematisierung liegt in der Möglichkeit, Vereinfachungen zu erzielen, indem durch Aufsuchen gesetzmäßiger Wiederholungen Regelmäßigkeiten aufgedeckt werden. Die Unzahl der Einzelheiten wird durch die beschränkte Zahl der Gesetze in eine Ordnung gebracht, die eine Übersicht über das gesamte Material gestattet. Für die Pflanzenchemie ist eine solche Systematisierung tatsächlich in weitgehendem Maße möglich. Die Unzahl der Pflanzenstoffe erweist sich bei näherer Betrachtung als immer wiederkehrende Variationen bestimmter Typen. Sowohl die Zahl der heterogenen Typen, mehr noch die Anzahl der Variationsmöglichkeiten ist beschränkt und erst die Kombination beider schafft die im ersten Augenblicke verwirrende Mannigfaltigkeit.

In der Hauptsache liefern uns die Ergebnisse der Konstitutionsforschung die Einteilungsgrundsätze. Aber wir brauchen uns nicht sklavisch an das der ganzen organischen Chemie angepaßte System zu halten. Dies gilt besonders von dem ersten Einteilungsprinzip in einfache und zusammengesetzte Verbindungen. Unter einfachen organischen Verbindungen wollen wir solche verstehen, welche durch die Wirkung des Wassers und der dasselbe unterstützenden Agentien nicht weiter zerlegt werden können. Diese Zerlegung ist das, was wir im Vorhergehenden bereits als Hydrolyse bezeichnet haben. Unter den synthetischen Produkten findet man solche zerlegbare, also zusammengesetzte Verbindungen selten. Wenn in neuerer Zeit ihre Dartellung und ihr Studium zugenommen hat, so geschah es meist unter dem Gesichtspunkt, damit physiologischen Problemen zu dienen. Die synthetische Technik hat sich

1) E. Hjelt, Geschichte der org. Chemie. 1916. Henrich, Theorien der org. Chemie. 3. Aufl., 1918. A. Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie. 4. Aufl., 1907.

aber mit solchen Verbindungen, wenn wir von den Estern absehen, wenig befaßt. Ihre Ausgangsmaterialien sind vielfach Kohlenwasserstoffe, die erst durch sehr eingreifende Operationen den weiteren chemischen Umformungen zugänglich gemacht werden. Alle diese als Zwischen- oder Endprodukte technisch wichtigen Verbindungen sind dem Pflanzenleben völlig fremd. Wir finden weder in den Pflanzen noch im Tierkörper die Halogenderivate von Alkoholen, Säuren usw, wir finden keine Nitro- und Nitrosoverbindungen, keine Azoverbindungen, keine Triphenylmethanderivate und auch manche andere, dem organischen Chemiker wohl vertraute Stoffgruppen finden wir nicht wieder. Ganze Legionen organischer Verbindungen verschwinden somit aus dem gegenüber dem allgemeinen System der organischen Chemie ganz wesentlich vereinfachten phytochemischen System.

Ehe wir unser System weiter entwickeln, möge über das Verhältnis der Pflanzenstoffe zu denen des Tierkörpers einiges Allgemeines gesagt sein. Einige weitere zusammenfassende Bemerkungen werden später folgen.

Die Tierchemie ist bald nachdem man sich überzeugt hatte, daß Verbindungen, die man für die Pflanzen spezifisch hielt, auch im Tierkörper auftreten und umgekehrt, von der vegetabilischen Chemie, soweit es sich um die Beschreibung der Verbindungen handelte, selten mehr abgetrennt worden. Die ersten Erfahrungen über die Gleichheit von Verbindungen in beiden Naturreichen waren die über die Fette, die man Chevreul verdankt. Als merkwürdig wurde besonders das Vorkommen der Benzoesäure im Harn befunden. Später erkannte man, daß gerade die wichtigsten organischen Verbindungen, die die allgemein verbreiteten Zellbestandteile zusammensetzen, in gleicher Weise am Aufbau der Tiere wie der höheren und der niederen Pflanzen sich beteiligen. Ungleich mannigfaltiger ist die Musterkarte der Pflanzenstoffe als die der Produkte des Tierkörpers. Sehr groß ist die Anzahl der Verbindungen eigenartigen Baues, die kein Analogon in der Tierwelt haben. Man braucht nur an die Alkaloide, Terpene, Glukoside zu denken. Wohl gibt es auch in der Tierwelt vielfach eigentümliche, nur gewissen Tieren eigentümliche Spezialstoffe. Wo aber die Konstitutionsforschung den feineren Bau aufzuhellen vermochte, traten stets Beziehungen zu verbreiteten Pflanzenstoffen auf und stets erschienen die Verbindungen im Verhältnis von Abbauprodukten gegenüber den Pflanzenstoffen der Nahrung. Solche Erfahrungen müssen unser Vertrauen in die synthetischen Fähigkeiten der Zelle der höheren Tiere stark beeinträchtigen. Allerdings sind hier noch einige Unklarheiten. So findet man in den Nervengeweben sehr hochmolekulare Säuren und stickstoffhaltige Alkohole allgemein verbreitet (Cerebroside), denen scheinbar die Pflanzenwelt keine Muttersubstanzen zu liefern vermag. Es spricht indessen alles dafür, daß nur die mindere

Kenntnis der bezüglichen Verhältnisse im Pflanzenreich, in welchen man bisher nur wenig nach solchen Stoffen, die ihrem Namen nach Gehirnstoffe sein sollen, gesucht hat, diese Disharmonie verschuldet. Bis zum Beweis des Gegenteils müssen wir daran festhalten, daß uns die höhere Tierwelt, so eigenartig sie uns vielfach z. B. in ihrer Farbenpracht erscheint, keine besonderen Typen von Naturstoffen darbietet, sondern nur solche, die sich leicht in unser System der Pflanzenstoffe, als Abbauprodukte derselben, einfügen lassen. Ein instruktives Beispiel bildet der besondere Saft der Tiere, das Blut bzw. der Blutfarbstoff, in seinem Verhältnis zum Chlorophyll.

Aus praktischen Gründen ist es nicht ratsam, eine scharfe Grenze zwischen den hydrolytisch spaltbaren und den nicht spaltbaren Verbindungen zu treffen. Wir werden bei Besprechung der gasförmigen Stoffwechselprodukte hören, daß Ammoniak und Schwefelwasserstoff bzw. methylierte Derivate derselben besonders bei Fäulnisvorgängen in Freiheit gesetzt werden, was durch eine hydrolytische Spaltung erfolgt. Solche Verbindungen, bei denen der eine Spaltling eine so einfache Verbindung darstellt, die sich übrigens beim künstlichen Versuch der Hydrolyse mit Säuren oder Alkalien meist sehr widerstandsfähig gegen die Trennung zeigt, werden wir unter den einfachen Verbindungen anführen. Es wäre unverständlich, wollten wir etwa Verbindungen wie die Aminosäuren, weil sie sich unter Abspaltung von Ammoniak desamidieren lassen, als zusammengesetzt beschreiben. Ferner werden wir unter den einfachen Verbindungen auch jene zu besprechen haben, die zwar hydrolytischen Agentien wenig Widerstand zu leisten vermögen, die aber den Charakter einfacher Verbindungen tragen. Hierher sind besonders einige Harnstoffderivate zu zählen, wie das Arginin und das Allantoin. Neben den schon lange bekannten pflanzlichen Harnstoffderivaten ist seit einigen Jahren der Harnstoff selbst als verbreiteter Pflanzenstoff nachgewiesen worden, was hier zur Unterstreichung der Parallelität zwischen Pflanzenstoffen und Tierstoffen bemerkt sei. Den Harnstoff zählen wir nach Obigem trotz seiner Spaltbarkeit in Kohlensäure und Ammoniak zu den einfachen Verbindungen, ebenso etwa Asparagin und Glutamin, die leicht Ammoniak abspalten, um in Asparaginsäure und Glutaminsäure überzugehen, die als Aminosäuren nur schwer hydrolytisch weiter zerlegbar sind. Zu den einfachen Verbindungen zählen wir ferner das Cystein, welches unter Schwefelwasserstoffabgabe in Alanin, die Senföle, die in Amine und Schwefelkohlenstoff übergeführt werden. Von den alkoholischen Komponenten wollen wir nur den einfachsten Alkohol, den Methylalkohol, als besondere Komponente vernachlässigen, was sich sowohl seiner Häufigkeit wegen empfiehlt, als auch aus dem Grunde, weil nur er allein auch sehr häufig an den Ammoniakstickstoff sich fest verkettet, so daß er mit milden künstlichen Mitteln der Hydrolyse nicht wieder trennbar

ist. Bei den Säuren machen wir bei der Essigsäure halt und zählen ihre Derivate (Acetylverbindungen) noch zu den einfachen Pflanzenstoffen.

Ist so die Abgrenzung zwischen einfachen und zusammengesetzten Verbindungen keine scharfe, so wird doch, wie die nähere Besprechung der zusammengesetzten Verbindungen zeigen wird, kaum jemals ein Zweifel möglich sein, welcher der Gruppen von Pflanzenstoffen man eine bestimmte Verbindung zuzuweisen hat, da zwischen den oben genannten einfachsten und meist schwer abtrennbaren Komponenten und allen übrigen doch eine deutliche Scheidewand besteht.

Wir besprechen unter den einfachen Verbindungen die tatsächlich als solche in den Pflanzen auftretenden, dann auch alle Hydrolysenprodukte wichtigerer Stoffe, insbesondere jener, deren Konstitution von Interesse ist. Dabei nehmen wir keine Rücksicht darauf, ob die betreffende Verbindung auch wirklich in freier Form bereits nachgewiesen wurde. Wir machen auf diesen Umstand zwar aufmerksam, können ihm aber keine entscheidende Bedeutung für die Einreihung unter den Pflanzenstoffen zusprechen, da eine jede solche durch Hydrolyse abspaltbare Komponente wohl im Stoffwechsel wird intermediär in Freiheit gesetzt werden und es nur an den analytischen Eigenschaften derselben liegt, ob sie als solche nachgewiesen werden konnte oder nicht. Nicht besonders erwähnt werden aber Spaltungsstücke nicht näher bekannter Konstitution, die sich von Verbindungen nicht allgemeiner physiologischer Bedeutung ableiten. So werden z. B. die Sapogenine nicht besonders genannt, sondern nur bei den Saponinen als deren Spaltungsprodukte erwähnt.

In einigen Fällen ist es wünschenswert, die theoretische, nach dem gebräuchlichen synthetisch-systematischen System als Stammsubstanz angesprochene Verbindung, auch wenn sie nicht natürlich auftritt, doch vorzuführen, da schon die Erklärung der wissenschaftlichen Nomenklatur, der wir uns anzupassen genötigt sind, dies erfordert. Solche Derivate aber, die nur zur Charakterisierung der betreffenden Verbindung, für ihre Konstitutionsermittlung oder ihren analytischen Nachweis von Interesse sind, werden wir in der Regel nicht nennen. Dagegen wollen wir die einfachsten Kohlenstoffverbindungen von biochemischem Interesse, die nicht mehr als drei Kohlenstoffatome aufweisen, zuerst und in einer ihrer Oxydationsstufe entsprechenden Reihenfolge anführen, unbekümmert, ob sie auch sicher in den Pflanzen auftreten, da sie einerseits zumeist nicht leicht nachweisbar sind, als mögliche Intermediärprodukte des Stoffwechsels aber eine besondere Beachtung verdienen. Die Auswahl dieser Stoffe beruht zum Teil auf der Einsicht, daß sie sozusagen das gemeinschaftliche Maß zwischen den Hauptkonstituenten der plasmatischen Verbindungen, Eiweißstoffen, Kohlenhydraten und Lipoiden bilden, die im Stoffwechsel doch sicher nicht bis zu den mineralischen Grundsubstanzen, Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, abgebaut werden müssen,

wenn sie ineinander übergehen sollen. Diese Auswahl ist aber auch durch die experimentellen Erfahrungen über den Chemismus einiger biochemischer Prozesse, vor allem des Kohlenhydratstoffwechsels bedingt, und hier war es besonders die Erforschung der alkoholischen Gärung, die das meiste für diese Erkenntnisse geleistet hat.

Unser phytochemisches System bedeutet ein Kompromiß. Ein Kompromiß zwischen dem Wunsche, die Pflanzenstoffe in ihrer natürlichen Verwandtschaft, also nach genetischen Gesichtspunkten vorzuführen, und der Notwendigkeit, sich im einzelnen an das herrschende, aus der synthetischen Chemie entwickelte System anzuschließen. Wollten wir heute nur genetische Gesichtspunkte gelten lassen, so wären wir mangels sicherer Erfahrungen überall auf hypothetische Grundlagen angewiesen. Wir lassen den genetischen Gesichtspunkt daher nur dort gelten, wo er unzweifelhaft berechtigt ist, und dies ist für die großen Gruppen auch der Fall.

Wir gehen von der Kohlensäure aus und besprechen in erster Reihe die eben erwähnten einfachsten der einfachen Verbindungen mit absteigendem Sauerstoffgehalt und zunehmendem Energiewert. Als weitere Gruppe schließen sich die übrigen Verbindungen mit ungeschlossenem Kohlenstoffskelett an, und zwar zunächst die sogenannten einwertigen, um an diesen zunächst den Funktionsbegriff deutlich zu zeigen. Dann erst reihen sich die mehrwertigen Verbindungen gleicher Kategorie an. Hier folgen wir ebenfalls der gebräuchlichen Einteilung, ebenso in dem Umstand, daß wir innerhalb der kleinen Gruppen die Verbindungen nach homologen Reihen anführen. Dem genetischen Gesichtspunkt tragen wir aber Rechnung, indem wir die sauerstoffreichsten Stoffe (Säuren) voranstellen, um mit den phytochemisch wenig bedeutenden Kohlenwasserstoffen zu schließen; ferner indem wir Stickstoff- und Schwefelverbindungen, hier ausschließlich Ammoniak- und Schwefelwasserstoffderivate, den entsprechenden Hydroxylverbindungen gleich folgen lassen. Ebenso werden wir die ungesättigten Verbindungen den gesättigten gleich anreihen.

In Anbetracht der großen Fortschritte der Konstitutionsaufklärung ist es wünschenswert, sich ihrer zur Einteilung nützlich zu bedienen. Immer geringer wird die Zahl jener Verbindungen, die man als Naturstoffe von unbekanntem Chemismus anhangsweise zu behandeln sich gezwungen sah. Es ist aber zu hoffen, daß mit dem Fortschritt der biochemischen Forschung das genetische System das bisherige immer mehr zu verdrängen vermag. Jedenfalls wollen wir uns stets vor Augen halten, daß die im rein chemischen System nach homologen Reihen aneinandergereihten Verbindungen keine direkte Verwandtschaft zeigen können, da die Einfügung von Alkylen sicher kein natürlicher Prozeß ist. Homologe Verbindungen sind nur ähnlich gebaut, können nach

analogen Reaktionen entstehen, aber sie leiten sich von verschiedenen Muttersubstanzen ab und sind daher im biologischen Sinne nicht direkt verwandt.

Welche Vorteile die Anlehnung an das System der Konstitutionslehre bringt, ersehen wir erst, wenn wir nach anderen Einteilungsprinzipien Umschau halten. Das primärste wäre wohl ein analytisches, weil die Pflanzenstoffe durch die Analyse ermittelt werden. Der analytische Gesichtspunkt war auch der älteste, er hat aber den großen Nachteil, daß vielfach Pflanzenstoffe dann zusammengestellt werden, die nur einige physikalische Ähnlichkeit haben, im übrigen sich aber sowohl chemisch wie auch biologisch fernstehen können. Auch hier scheint es nicht unwichtig, dessen eingedenk zu bleiben, welche Irrtümer aus dem unbewußten Festhalten dieses Gesichtspunktes entstehen können. Sicher sind viele Unklarheiten in der Pflanzenphysiologie darauf zurückzuführen, daß man in der Fragestellung allzusehr sich der experimentellen Bequemlichkeit anschmiegte. Man spricht z. B. von der Bedeutung der Fette und der Lipoide, ohne zu begrenzen, welche Verbindungen man eigentlich meint, und benutzt dann die gemeinsamen Löslichkeitseigenschaften heterogener Stoffe, um über deren physiologisches Verhalten Aussagen zu machen.

Das gewöhnlichste Einteilungsprinzip der Pflanzenstoffe ist das nach gewissen älteren und eingebürgerten Bezeichnungen, die zwar in der Regel konstitutiv, aber weniger oft genetisch und physiologisch zusammengehörige Stoffe umschließen. Dieser Umstand scheint mir besonders häufig zu Unklarheiten der Fragestellung und damit auch der Behauptungen Anlaß gegeben zu haben. Wir werden später, im physiologischen Teile, die Pflanzenstoffe nach diesen Gruppenbezeichnungen zusammenfassen und wir werden sehen, daß sich physiologisch Gemeinsames oft nicht oder nicht sicher sagen läßt. Man darf sich nicht wundern, daß man über solche Gruppen wie Alkohole, Pflanzensäuren, Alkaloide und Glukoside wenig Allgemeines bezüglich ihrer physiologischen Funktionen anzugeben vermag, da jeder Forscher nur eine beschränkte Zahl dieser oft nur scheinbar zusammengehörigen Stoffe vor Augen hatte oder in ihrem Verhalten untersuchte, und da ihre Abgrenzung gegen andere Pflanzenstoffe eine ziemlich willkürliche ist.

Ganz unmöglich wäre es aber, die Einteilung der Pflanzenstoffe auf ihr Vorkommen zu basieren. Es ist eine der wichtigsten Errungenschaften der Biochemie, gezeigt zu haben, daß die physiologisch wichtigsten Verbindungen (Spaltungsprodukte, Bausteine) in allen lebenden Zellen die gleichen sind. Man kann geradezu behaupten, je eigenartiger in chemischer Hinsicht biogene Verbindungen gebaut sind, um so entbehrlicher erscheinen sie dem produzierenden Organismus, so daß diese Stoffe, die uns zwar durch eigenartige Wirkungen oft sehr nützlich sind,

für die Pflanze so wenig bedeuten, daß selbst nahe verwandte Arten bereits die charakteristischen Verbindungen nicht mehr führen. Wir werden später in einem besonderen Kapitel die Beziehungen zwischen Pflanzenchemie und botanischer Systematik besprechen, um gewisse ganz interessante Parallelen aufzustellen, um aber auch zu zeigen, daß man von der chemischen Forschung, wenigstens soweit sie nur von konstitutiven Gesichtspunkten sich leiten läßt, nicht zuviel für die Aufklärung oder Überprüfung der natürlichen Verwandtschaft der Pflanzen erwarten darf.

Unser System der Einteilung muß allerdings dort noch versagen, wo über Abkunft und chemischen Bau der betreffenden Verbindungen zu wenig bekannt ist. Wir haben hier drei Stufen zu unterscheiden:

1. Bei solchen Verbindungen, deren Chemismus nur im einzelnen noch unbekannt ist, kann eine Angliederung an die Verbindungen mit gleicher Stammsubstanz erfolgen.

2. Verbindungen, deren Stammsubstanz nicht oder sehr unsicher ermittelt ist, die aber isoliert und analysiert werden konnten und daher in wesentlichen Punkten chemisch definiert sind, werden im Anhang zu den einfachen Pflanzenstoffen genannt. In manchen Fällen muß hier mit in den Kauf genommen werden, daß die spätere Forschung sie als zusammengesetzt erkennt. Bei den zusammengesetzten Verbindungen werden ebenfalls manche Pflanzenstoffe beschrieben, über deren Komponenten zu wenig bekannt ist, um sie als solche einzeln behandeln und einreihen zu können.

3. Als eine besondere Gruppe müssen jene behandelt werden, die nur in ihren Wirkungen definierbar sind. Wir wollen sie als Pflanzenstoffe unbekannter Art bezeichnen, obwohl nicht bei allen sicher steht, ob es sich um Stoffe von chemischer Eigenart handelt.

Wir können die Pflanzenstoffe somit in die folgenden drei Hauptgruppen einteilen:

1. Einfache Verbindungen.
2. Zusammengesetzte Verbindungen.
3. Verbindungen unbekannter Art.

Ehe wir einiges Allgemeines über die Chemie der Pflanzenstoffe aussagen, soll auf die Literatur über die Pflanzenstoffe hingewiesen werden. Von den unten genannten Werken gibt jenes von Wehmer eine mit höchstem Fleiße ausgeführte Zusammenstellung der in den Blütenpflanzen aufgefundenen Verbindungen, auch der Aschenstoffe, in botanisch-systematischer Anordnung. Die chemischen Bestandteile der Organe, der Rohstoffe und Produkte werden nach Pflanzenfamilien und den einzelnen Pflanzenarten angegeben. Die eingehendste Würdigung der Pflanzenstoffe hinsichtlich ihres Anteils am Stoffwechsel, orientiert nach den einzelnen Pflanzenorganen, gibt Czapeks „Biochemie der Pflanzen“. Im „Biochemischen Handlexikon“ sind die natürlichen Ver-

bindungen hinsichtlich ihrer physikalischen, chemischen und physiologischen Merkmale sowie auch alle Derivate der Verbindungen erschöpfend behandelt. Über den Weg, der zur Aufklärung des Chemismus der einzelnen Verbindungen geführt hat, muß man die Werke über einzelne Gruppen der biogenen Verbindungen zu Rate ziehen, die bei diesen jeweils angeführt sein werden.

Literatur über Pflanzenstoffe.

Biochemisches Handlexikon, herausgegeben von E. Abderhalden. Bd. 1—9. 1910—1915.

C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Phanerogamen. 1911.

E. Schmidt, Ausführliches Lehrbuch der pharmaz. Chemie. 2. Bd. Organische Chemie. 5. Aufl. 1911.

Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen. 1. Bd., 2. Aufl., 1913. 2. Bd., 1905.

H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. 1. Bd. 1908.

Husemann u. Hilger, Die Pflanzenstoffe. 2. Aufl. 1884.

E. Ebermayer, Physiologische Chemie der Pflanzen. I. Bestandteile der Pflanzen. 1882.

C. Wittstein, Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen. 1. Abschnitt. Die bis jetzt in den Pflanzen gefundenen näheren Bestandteile usw. 1868.

F. Rochleder, Phytochemie. 1854.

Die Chemie der Pflanzenstoffe ist ferner, wenn auch nicht besonders, so doch ausführlich behandelt in den folgenden Hand- und Lehrbüchern der organischen Chemie:

F. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1899. Ergänzungsbände 1901—1906.

V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie. 2. u. 1. Aufl. 1907 u. 1902. Noch unvollständig.

Roscoe-Schorlemmer-Brühl, Ausführliches Lehrbuch der organ. Chemie. Bd. 3—9. 1882—1901.

V. v. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 2 Bde. 11. Aufl. 1909—1913.

Einige allgemeine Bemerkungen zur Chemie der Pflanzenstoffe.

Elemente, Radikale, Funktionen.

Am Aufbau der Pflanzenstoffe beteiligen sich in erster Linie die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, dann Stickstoff und ferner der Schwefel. In zusammengesetzten Pflanzenstoffen findet man ferner den Phosphor in Form von organischen Estern der Phosphorsäure, das Magnesium in organischer Bindung im Chlorophyll. Von den übrigen am Aufbau der Pflanzen und in deren Stoffwechsel beteiligten Elementen ist eine derartige Mitwirkung nicht oder nicht sicher bekannt. Mehrere Metalle wie Kalium, Calcium, Magnesium findet man aber vielfach in salzartiger Bindung mit organischen Säuren. Ob Halogene bei gewissen Meerespflanzen in organischer Bindung auftreten ist noch strittig. Die organische Bindung verrät sich durch das Ausbleiben der Ionenreaktionen.

Die große Zahl der organischen Verbindungen ist einmal bedingt durch die Vierwertigkeit[1] des Kohlenstoffs, die sich nicht nur gegen den Sauerstoff, sondern auch gegenüber dem Wasserstoff äußert, dann durch das Vermögen der Kohlenstoffatome sich untereinander zu binden, wodurch lange Ketten entstehen, die wieder innerhalb der einzelnen Glieder neue Elemente aufzunehmen vermögen, Gruppen von Elementen, die, wenn wieder kohlenstoffhaltig, zur Bildung mehr oder weniger komplizierter Seitenketten führen können. Für die Grundlage der Lebenserscheinungen zu dienen befähigt die Kohlenstoffverbindungen ferner die oft mit der Molekulargröße zusammenhängende Fähigkeit in den colloidalen Zustand überzugehen und damit verbunden die leichte Veränderlichkeit des Zustandes, Ausflockbarkeit, Wiederauflösung, große Flächenentwicklung, Adsorption von Salzen. Die große Mannigfaltigkeit der Verbindungen ermöglicht auch alle Grade der Stabilität der Moleküle, so daß wir neben höchst labilen Zwischenstufen des intermediären Stoffwechsels auch sehr widerstandsfähige Reserve- und Skelett-(Membran-) stoffe antreffen.

Es gibt keine, noch so nieder organisierte Lebewesen, die zu ihrem Aufbau der Kohlenstoffverbindungen entraten könnten. Selbst die niedersten Organismen enthalten in ihrem Plasmaleib mannigfache, höchst kompliziert gebaute organische Verbindungen. Diejenigen Mikroben, die zum Betriebsstoffwechsel sich anderer Verbindungen bedienen, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul, sind einer höheren Entwicklung nicht fähig geworden. Am nächsten steht dem Kohlenstoff noch das Silicium, aber alle, auch neuerdings von Gelehrten von Weltruf verbreiteten Anschauungen über das Leben der unorganischen Welt laufen auf müßige Spielereien und den Mißbrauch des Lebensbegriffs hinaus. Bei den Siliciumverbindungen wäre übrigens, um beim reinchemischen zu bleiben, wohl eine gewisse Größe des Moleküles möglich, auch finden wir den colloidalen Zustand bereits bei der Kieselsäure, dem klassischen Beispiel für Colloide, sehr ausgeprägt; aber schon die so wichtige Affinität zum Wasserstoff ist gegenüber dem Kohlenstoff so zurücktretend, daß damit einer der wichtigsten Faktoren der Mannigfaltigkeit der Verbindungen verloren ist. Bei den noch höherwertigen Elementen geht wieder die Wertigkeit gegenüber dem Wasserstoff zurück, was ebenfalls die Variationsfähigkeit ganz zurückdrängt. So haben wir im Schwefel ein Element, das zwar bis sechswertig werden kann, auch ein gutes Verkettungsvermögen der gleichartigen Atome aufweist (auch im Pflanzenreich sind in gewissen Polysulfiden der Kreuzblütler solche Stoffe anzutreffen), aber die in diesen Fällen mangelnde Höherwertigkeit der

1) Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff (CO) oder dreiwertigem (Triphenylmethyl) finden sich nicht in der Natur.

Atome gestatten solchen Ketten -S-S-S- nur je eine Valenz an ihren Ausläufern freizuhalten.

Die vier Valenzen des Kohlenstoffs sind untereinander gleichwertig. Sind die Kohlenstoffatome durch 2 oder 3 Valenzen miteinander verknüpft, so bezeichnen wir die Verbindungen, die dann leicht unter Aufhebung dieser mehrfachen Bindungen ihre freigewordenen Valenzen durch weitere Elemente oder Atomgruppen in Beschlag nehmen lassen, als ungesättigt. Ungesättigte Verbindungen sind auch im Pflanzenreich sozusagen in allen Gruppen von Pflanzenstoffen angetroffen worden; wir nennen nur die Fumarsäure, Ölsäure, Zimtsäure. Auch mehrfach ungesättigte Verbindungen sind nicht gerade selten, wobei es sich fast immer um eine Wiederholung von Äthylenbindungen -C=C- handelt; doch sind ausnahmsweise auch Derivate des Acetylens H-C≡C-H angetroffen worden, wie das Beispiel der Taririnsäure zeigt.

Verbindungen, die sich um die Differenz von CH_2 oder einem Vielfachen desselben unterscheiden, im chemischen Verhalten und im inneren Bau sehr ähnlich sind, bezeichnet man als homolog. Man pflegt solche Verbindungen in homologen Reihen anzuordnen und ihnen gemeinsame Bezeichnungen zu geben. Ihre Eigenschaften verändern sich mit steigendem Molekulargewicht gesetzmäßig. Nur das erste Glied der homologen Reihe nimmt eine gewisse Ausnahmsstellung ein, was später noch näher zu beleuchten sein wird. Daß mit zunehmendem Molekulargewicht diese Differenz der Zusammensetzung eine immer geringere Veränderung hervorzurufen vermag, ist übrigens leicht verständlich und prägt sich schon in der sehr geringen Veränderung, die die Elementarzusammensetzung erfährt, deutlich aus; so finden wir bei den Pflanzensäuren innerhalb der homologen Reihe jener mit am wenigsten kompliziertem molekularen Bau die folgenden Zahlen:

Ameisensäure	26,1	%	C	4,4	%	H	69,5	%	O	CH_2O_2
Essigsäure	40,0	„	„	6,7	„	„	53,3	„	„	$C_2H_4O_2$
Palmitinsäure	74,9	„	„	12,6	„	„	12,5	„	„	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearinsäure	76,0	„	„	12,8	„	„	11,2	„	„	$C_{18}H_{36}O_2$

Unter den Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, finden wir bereits mehrere Gruppen homologer Reihen. Diese Reihen stehen einander nahe, sofern sie nur durch den Sättigungsgrad verschieden sind: Kohlenwasserstoffe der Methan- und der Äthylenreihe. Die Verbindungen stehen einander aber fern und sind z. B. auch nicht direkt ineinander überführbar, wenn die Differenz in der Zusammensetzung mit einer wesentlich verschiedenen Anordnung der Atome im Molekül verbunden ist. Eine solche Homologie, wie sie auch bei den gelegentlich in Pflanzen aufgefundenen einfachen Basen Pyrrolidin C_4H_9N und Piperidin $C_5H_{11}N$ zu verzeichnen ist, bezeichnet man als Kern-

homologie, da sie sich auf die gesetzmäßige Veränderung der Zusammensetzung kern- oder ringartiger Molekulargebilde bezieht.

Viel wichtiger als die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen und als die sauerstofffreien überhaupt, da die der Kohlensäurereduktion folgenden Prozesse nur in Nebenwegen bis zu diesen energiereichen Stufen herabsteigen, sind die neben Kohlenstoff und Wasserstoff, oft auch neben Stickstoff mehr oder weniger viel Sauerstoff enthaltenden Pflanzenstoffe. Wir können die Kohlenwasserstoffe alle als funktionslose oder nullwertige Verbindungen bezeichnen. Unter Funktionen dagegen wollen wir stets wiederkehrende einfache Atomgruppen verstehen, denen die Verbindungen erst ihre charakteristischen Eigenschaften verdanken. Je nach der Art des Stammes oder des Kerns, an welchen diese Funktionen gebunden sind, können sie einen verschiedenen Einfluß auf das Gesamtmolekül ausüben.

Ehe wir weiteres über den Funktionsbegriff aussagen, muß auf jenen der Radikale eingegangen werden. Während wir unter Stammkörpern auch für sich beständige und meist sogar recht beständige Atomkomplexe, also Verbindungen bezeichnen, die im Pflanzenreich ein nur mehr theoretisches Interesse haben, da sie nur gelegentlich als Nebenprodukte eines tiefgehenden Abbaues nachgewiesen werden, verstehen wir unter Radikalen Atomgruppen oder Reste, die bei vielen Umwandlungen unverändert bleiben. In neuester Zeit hat man allerdings in einigen wenigen Fällen solche Reste, wie z. B. das Triphenylmethyl (s. S. 51) zu isolieren vermocht. Es handelt sich aber hier erst um Ausnahmen, die zudem für die Chemie der Pflanzenstoffe noch ohne Bedeutung sind. Die für uns wichtigen Reste, wie Methyl CH_3, Cyan CN, hat man nur früher für existenzfähig gehalten. Der Versuch sie zu fassen führte aber immer zu Verbindungen mit verdoppeltem Molekül $(CH_3)_2$, $(CN)_2$, wodurch die Lehre von der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs eine wichtige Stütze fand, da man in den genannten Radikalen hätte dreiwertige Kohlenstoffatome annehmen müssen: H_3C-CH_3, $N\equiv C-C\equiv N$.

Wichtige Radikale, die man in Pflanzenstoffen nachzuweisen vermag, sind außer den erwähnten noch der Isopropylrest $(CH_3)_2>CH$-, der Vinyl- $CH_2=CH$-, Phenyl- C_6H_5-, Styryl- $C_6H_5\cdot CH=CH$-, Cinnamyl- $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CH_2$-, der Acetyl- $CH_3\cdot CO$-, Benzoyl- $C_6H_5\cdot CO$- und Cinnamoylrest $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO$-.

Die Radikale, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, werden als Alkoholradikale oder Alkyle bezeichnet; die eben genannten sauerstoffhaltigen Radikale sind Säurereste oder Acyle, sie enthalten die Gruppe CO, das Carbonyl. Neben der Carbonylfunktion unterscheiden wir noch als wichtigste einfache Funktionen das Hydroxyl (OH) und die Aminfunktion (NH_2).

Die Endsilbe -yl, die man den Radikalen, wie den Funktionen gegeben hat, läßt bereits erkennen, daß man keine bestimmte Trennung dieser beiden Begriffe vorzunehmen vermag. Es gibt in der Tat nicht nur zusammengesetzte Radikale, wie die Acyle, die also Funktionen einschließen, sondern auch zusammengesetzte Funktionen, die Radikale enthalten. Für die Pflanzenchemie von Interesse sind jene Kombinationen von Hydroxyl oder Amin, bei welchen die charakteristischen Wasserstoffatome durch das Alkyl CH_3 ersetzt sind. Wir finden dann an Stelle des Hydroxyls das Methoxyl, $-OCH_3$, an Stelle der Aminogruppe je nach der Zahl der eingetretenen Methylreste, Mono-, Di-, Tri- und sogar Tetramethylamino-(ammonium-)verbindungen. Durch den Eintritt der Methylgruppe wird die Funktion geschlossen, die Verbindungen werden dadurch zu reaktionsuntüchtigeren „Äthern".

Außer den genannten Funktionen kommen noch für die Pflanzenchemie die folgenden in Betracht, die sich aus den obigen entweder durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel oder durch Kombination derselben entwickeln lassen.

Dem Hydroxyl verwandt ist das in einigen wenigen Pflanzenstoffen auftretende Sulfhydryl (SH), dem Carbonyl entspricht die seltene Kohlenstoffsulfidfunktion (CS). Ausnahmsweise hat man auch Verbindungen mit der Gruppe SO_2, Sulfone, aufgefunden. Gemeint ist in allen Fällen eine direkte Bindung der Funktionen an Kohlenstoffatome. Die Sulfongruppe entspricht also Verbindungen der Form $\ldots C-SO_2-C\ldots$; die Carbonylfunktion könnte man also einfacher auch $=O$ schreiben.

Wir können von zusammengesetzten Funktionen sprechen, wenn am gleichen Kohlenstoffatom zwei Funktionen auftreten. Für die Pflanzenchemie kommen nur die Fälle der Kombination des Carbonyls mit Hydroxyl oder Aminofunktion in Betracht.[1] Die Carbonylfunktion kann selbst verschiedenen Charakter annehmen. Sie ist als solche beständig (Kohlenoxyd CO), beiderseits an Wasserstoffatome gebunden, $H-CO-H$, entspricht sie dem der Assimilationstheorie nach ersten selbständigen Produkt der „Organischwerdung", dem Formaldehyd. Einseitig an einen organischen Rest und an Wasserstoff gebunden, finden wir sie in den Verbindungen der allgemeinen Formel $C_xH_y \cdot CO \cdot H$, die man als Aldehyde, während man jene der Formel $C_xH_y \cdot CO \cdot C_uH_v$ als Ketone bezeichnet.

---

1) Zwei Hydroxylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom gehen unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in die Carbonylfunktion über: $>C<^{OH}_{OH} = >C=O + H_2O$. Etwas Ähnliches gilt für zwei Aminogruppen, die unter Ammoniakabspaltung in die Iminogruppe übergehen: $>C<^{NH_2}_{NH_2} = >C=NH + NH_3$. Man sieht, daß sich alle Funktionen von den beiden Grundfunktionen OH und NH_2 ableiten lassen.

Die Kombination des Carbonyls mit dem Hydroxyl wird als Carboxyl $-C\begin{matrix}=O\\<OH\end{matrix}$ bezeichnet, jene des Carbonyls mit der Aminogruppe als Säureamidgruppe $-C\begin{matrix}=O\\<NH_2\end{matrix}$. Die Verbindungen mit Carboxylgruppen sind die organischen Säuren. Organische Säuren, Säureamide und Aldehyde zeigen unabhängig von der Art des Restes, an welche die Funktion gebunden ist, ein sehr ähnliches Verhalten, soweit es sich um die mit der Funktion zusammenhängenden Eigenschaften handelt. Etwas anderes finden wir bei den Hydroxyl-, den Aminoverbindungen und den Ketonen, was auch in der Nomenklatur dieser Verbindungen zum Ausdruck kommt. Auf diese Dinge näher einzugehen, müssen wir uns an dieser Stelle noch versagen, da wir die wesentlichen Unterschiede im Aufbau einfacher Verbindungen noch nicht besprochen haben, daher, um den einfachsten Fall als Beispiel zu nehmen, die verschiedene Rolle des Hydroxyls in den sogenannten Alkoholen und den Phenolen noch nicht zu unterscheiden vermögen.

Wir schließen an das hier über die Funktionen Gesagte an, um unsere Betrachtungen über das die Gesamtheit der Pflanzenstoffe Betreffende zu vollenden. Wir haben gehört, daß wir unter zusammengesetzten Pflanzenstoffen solche verstehen wollen, die sich (unter Aufnahme je eines Moleküls Wasser) in einfache Verbindungen spalten lassen. Diese zusammengesetzten Verbindungen sind durch Wasseraustritt aus den Funktionen einfacher Verbindungen gebildet worden. Es handelt sich dabei in erster Linie um die Reaktion von Hydroxylgruppen, in zweiter Linie um die von Aminogruppen mit Hydroxylen. Dementsprechend werden wir die zusammengesetzten Verbindungen einteilen können in solche, in welchen Sauerstoffatome und in solche, in welche Stickstoffatome die Verbindung der Komponenten bewirken, nach dem folgenden einfachen Schema:

$$\ldots\ldots R-OH + HO-R' = \ldots R-O-R' \ldots + H_2O$$
$$\ldots\ldots R-OH + H_2N-R' = \ldots R-NH-R' \ldots + H_2O.$$

Da nun aber verschiedene Hydroxyle und Aminogruppen auftreten, so können wir auch tatsächlich verschiedene Gruppen zusammengesetzter Pflanzenstoffe so theoretisch ableiten, die im großen ganzen auch mit den gewöhnlich als Hauptgruppen unterschiedenen Pflanzenstoffen übereinstimmen. Es treten weniger die einfachen Hydroxylgruppen untereinander, als mit jenen der Säuren und Aldehyde in Reaktion. Die Aldehyde reagieren nämlich auch als Hydrate, Doppelhydroxydverbindungen der Formel: $-C\begin{matrix}<H\\<OH\\<OH\end{matrix}$ .. $\left[-C\begin{matrix}<H\\=O\end{matrix} + H_2O = -C\begin{matrix}<H\\<OH\\<OH\end{matrix}\right]$.

Man erhält so recht verschiedene Verbindungen, je nachdem ob Hydroxylverbindungen verschiedener Art, Carboxyl mit Hydroxyl,

Hydroxyl mit Aldehyd, Carboxyl mit Amin sich unter Wasseraustritt verschweißen. Die erstgenannten Verbindungen sind, soviel man weiß, ohne größere Bedeutung, da als eine Komponente fast nur der Methylalkohol in Betracht kommt und wir solche Verbindungen (Phenoläther) zu den einfachen Verbindungen zu zählen uns geeinigt haben. Die anderen Verbindungsmöglichkeiten führen uns hingegen zu großen und wichtigen Gruppen von Pflanzenstoffen, zu den Estern (Fette), den zusammengesetzten Kohlenhydraten und Glukosiden, den zusammengesetzten Säureamiden und Eiweißstoffen.

Hinsichtlich des inneren Baues bringen uns aber die zusammengesetzten Verbindungen sonst nichts allgemeines Neues, weshalb wir uns jetzt einzig der Betrachtung der einfachen Verbindungen zuwenden können, denjenigen also, in welchen alle Atome entweder durch ein ununterbrochenes Kohlenstoffgerüst oder durch ringförmigen Zusammenschluß auch mit anderen Elementen zusammengehalten werden, wodurch der Aufspaltung in mehrere Teile Widerstand geleistet wird. Soweit abspaltbare, abhydrolysierbare allereinfachste Anteile angetroffen werden, wollen wir sie, wie schon bemerkt, als den Funktionen noch zugehörige Anhängsel und nicht als besondere Pflanzenstoffe betrachten. So mögen für uns der Essigsäure-Methylester $CH_3CO \cdot OCH_3$ ebensogut als einfach gelten wie die Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, die N-Methylanthranilsäure $C_6H_4 \cdot (COOH) \cdot NHCH_3$ ebensogut wie der Anthranilsäuremethylester $C_6H_4 \cdot (CO \cdot OCH_3) \cdot NH_2$, das Anisol $C_6H_5 \cdot OCH_3$ ebensogut wie Kresol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und der Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Diese Beispiele sollen uns gleichzeitig einfache und durchsichtige Belege für die Tatsache liefern, daß die organischen Verbindungen vielfach bei gleicher Elementarzusammensetzung wesentlich verschiedene Eigenschaften aufweisen können. Diese Erscheinung, die man als Isomerie bezeichnet hat, veranlaßte die chemische Forschung, das Unterschiedliche der organischen Verbindungen in der Art der Anordnung der Atome im Moleküle zu suchen. Je feiner diese Unterschiede sich erwiesen, um so genauere Vorstellungen über diese Anordnung, die gegenseitige Lage der Atome und ihre Anordnung im Raume wurden nötig. Das Resultat dieser Arbeiten ist heute in dem bereits sehr umfangreichen Lehrgebäude der Strukturlehre und der Stereochemie festgelegt. Vielfach waren es Pflanzenstoffe, die zu immer neueren Fragestellungen führten, und auch die an Hand künstlicher Verbindungen studierten Verhältnisse sind für das Verständnis des Verhaltens der Pflanzenstoffe im Stoffwechsel nicht ohne Bedeutung, da auch hier zur Aufklärung aller der eigenartigen Verhältnisse der synthetische Chemiker mit seinem eigenmächtigen Vorgehen zu Rate gezogen werden mußte. Die Aufklärung der eigenartigen räumlichen Lagerung der Atome ist auch für die biochemische Forschung wichtig, da sie allein ein Verständnis der

Eigenart, der Spezifität, der enzymatischen Reaktionen erschließen kann.

Wir haben bei der Besprechung der Funktionen die „Struktur“ der Verbindungen als gegeben vorausgesetzt. Wir müssen nun zeigen, welche Beweggründe zur Aufstellung immer präziserer Anschauungen über den inneren Bau der organischen Verbindungen und damit auch zur Aufstellung immer eingehenderer Formelbilder drängten. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen wurden für die Einteilung der organischen Verbindungen maßgebend.

Einfache Pflanzenstoffe.

Die Formelbilder der organischen Verbindungen. Isomerie, Konstitution und Stereochemie.

Als einfachstem Ausdruck der Eigenschaften einer Verbindung bedienen wir uns der Formeln. Als empirische oder Bruttoformel bezeichnen wir jene, die sich aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung ergibt. Die Elementaranalyse erlaubt zunächst nur die Aufstellung einer aus dem Prozentgehalt der Elemente abgeleiteten Analysenformel, z. B. CH_2O. Diese Zusammensetzung gilt nicht nur für den Formaldehyd, Glykolaldehyd, die einfachen Zuckerarten, sondern auch für Essigsäure, Milchsäure usw. Verbindungen, die von gleicher prozentueller Zusammensetzung aber ungleichem Molekulargewicht sich erweisen, nennt man polymer. Die Verbindungen Formaldehyd CH_2O und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ einerseits, dann Glykolaldehyd $CH_2OH \cdot COH = (CH_2O)_2$, Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 = (CH_2O)_6$ usw. andererseits, und schließlich Essigsäure $CH_3 \cdot COOH = (CH_2O)_2$, Milchsäure $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH = (CH_2O)_3$, stehen aber in einem ungleichen Grad der Verwandtschaft zueinander. Trioxymethylen ist ein Beispiel eines durch „Polymerisation“ entstandenen „Polymeren“. Diese Reaktion ist besonders bei Aldehyden sehr gewöhnlich. Bei der Polymerisation findet keine Verkettung von Kohlenstoffatomen statt, die Verbindungen sind daher wieder in ihre gleichartigen Komponenten leicht lösbar. Für die Entstehung höherer Verbindungen aus niedermolekularen ist dagegen von größter Bedeutung die (auch bei Ketonen eintretende) Verkettung von Kohlenstoffatomen aus mehreren Molekülen derselben Verbindung, die Kondensation, die nach heute allgemeiner Ansicht auch in der Natur zur Bildung der Kohlenhydrate aus dem einfachsten Kohlenhydrat, dem Formaldehyd, führt. Die dritte Gruppe polymerer Verbindungen, durch das Verhältnis der Kohlenhydrate zu Essig- und Milchsäure angedeutet, braucht nichts miteinander gemein zu haben. Die Gleichheit der Zusammensetzung ist hier eine mehr zufällige.

Verbindungen, die wie Glykolaldehyd und Essigsäure auch ein gleiches Molekulargewicht besitzen, also bei gleicher Elementarzusammensetzung und der gleichen Anzahl von Atomen doch verschieden sind,

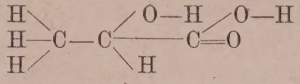
bezeichnet man als isomer. Je nach dem jeweils verfolgten Zwecke und der Zahl der Isomeriefälle reichen für die Charakterisierung der Verbindungen jene oben angegebenen (rationellen) Formelbilder aus oder aber man muß zu den sogenannten Konstitutionsformeln oder gar zu den Projektionsformeln die Zuflucht nehmen, welche letztere der Darstellung der räumlichen Anordnung der Atome Rechnung zu tragen suchen. Diese verschiedenen Grade der Formulierung seien am Beispiel der Milchsäure erläutert. In unseren weiteren Ausführungen werden wir stets jene einfachsten Formelbilder gebrauchen, die entweder an sich oder unter Hinweis auf vorangegangene Ausführungen zur Charakterisierung der betreffenden Verbindung genügen, vorausgesetzt, daß uns dies der Stand der Erforschung des Chemismus der betreffenden Stoffe überhaupt gestattet.

Formelbilder der Milchsäure:

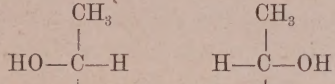
Analysenformel: $(CH_2O)_x$; Bruttoformel: $(CH_2O)_3 = C_3H_6O_3$;

Rationelle Formeln: $C_2H_4 \cdot (OH) \cdot COOH$; $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$;

Konstitutionsformel:



Projektionsformeln:



(d- und l-Form)

Die ältesten chemischen Zeichen sind die im 13. Jahrhundert aufgekommenen, mit mystischen Anschauungen verknüpften Darstellungen der damals bekannten wichtigsten 7 Metalle durch die für Sonne, Mond und 5 Planeten geltenden astronomischen Sinnbilder. Dalton führte 1803 eine erste graphische Veranschaulichung der Bildung von Verbindungen durch Angliederung der Atome durch. Als Sinnbilder der verschiedenen Elemente erschienen Kreise mit einfachsten Zeichen (für Nichtmetalle) oder Buchstaben (für Metalle) in ihrer Mitte. Berzelius ließ diese Kreise wegfallen und verwendete nur Buchstaben, die den Anfangsbuchstaben der lateinischen oder griechischen Namen der Elemente entsprachen. Diese Zeichen bilden noch heute die Grundlage unserer Formelsprache.

Daß die bloße Aneinanderreihung der Atomzeichen kein genügendes Bild für die nur aus wenigen verschiedenen Elementen sich aufbauenden, ungezählten organischen Verbindungen bieten kann, wurde schon in den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts durch die Entdeckung gleicher Zusammensetzung des knallsauren und des cyansauren Silbers (Liebig 1823), des Benzols und des Acetylens (Faraday 1825), der Umwandlung ohne Änderung der Zusammensetzung des cyansauren Ammoniums in Harnstoff (Wöhler 1828), erkannt. Besonders wichtig wurde aber

in der Folge die Konstatierung der Isomerie der Weinsäure und der Traubensäure (Berzelius 1832). Berzelius gab dann klare Definitionen der von ihm eingeführten Begriffe Isomerie, Polymerie und Metamerie. Diese Begriffe werden heute nicht immer in gleicher Weise gebraucht. Berzelius nannte solche Verbindungen metamer, die intramolekularer Überführung fähig sind. Heute spricht man auch von Isomerie im engeren und weiteren Sinne. Isomerie im weiteren Sinne ist gleichbedeutend mit Polymerie, Isomerie im engeren Sinne oder Metamerie ist dann jene, bei welcher auch die Molekulargröße gleich ist. Außerdem spricht man auch mitunter von einer Metamerie im engeren Sinne und meint damit die durch die verschiedene Anordnung gleicher Reste bedingte Isomerie, wie wir sie im Beispiel der Anthranilsäurederivate vorgeführt haben. Ebenso ist die Bezeichnung für solche Verbindungen nicht ganz einheitlich, bei denen isomere Formen fehlen, die aber nach zwei etwas verschiedenen Formeln zu reagieren vermögen. Meist wird dieser Fall jetzt als Tautomerie bezeichnet. Gelingt es aber, wie dies neuerdings in einigen Fällen möglich war, doch beide Formen zu finden, also zu isolieren, dann geht die Tautomerie in die Desmotropie über.

Im Falle der Tautomerie und Desmotropie müssen wir uns ein leicht veränderliches Gleichgewicht zwischen zwei Formen vorstellen. Unsere Formeln nehmen auf die Darstellung der Atomschwingungen im Molekül keine Rücksicht. Die leichte Umwandelbarkeit der tautomeren Formen wird durch zwei Formelbilder charakterisiert, die sich durch den Wechsel von Doppelbindungen unterscheiden, im Sinne der beiden folgenden wichtigten Beispiele:

$$\begin{array}{l} -C=O \\ | \\ -CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} -C-OH \\ \| \\ -CH \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} -C=O \\ | \\ -NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} -C-OH \\ \| \\ -N \end{array}$$

I. II.

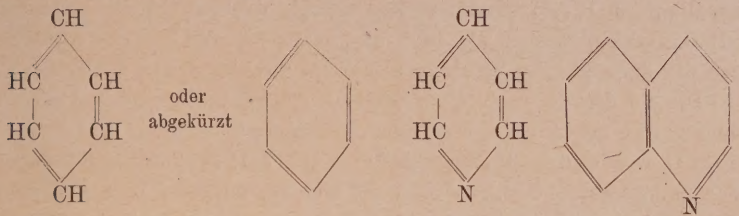
Der erste Fall (Keto-Enol-Tautomerie) ist der theoretisch weit besser ausgebildete. Der zweite ist auch für uns von größerem Interesse, da Harnstoff- und Purinderivate, somit eine Reihe wichtiger Pflanzenstoffe, nach diesen Zwillingsformeln zu reagieren vermögen.

Der Begriff der „Sättigungskapazität", von Säuren und Basen auf die Elemente übertragen (Frankland 1853), führte zu jenen der „Atomigkeit" oder „Basizität" oder der „Wertigkeit" der Elemente, wie man nach dem Vorschlage A. W. v. Hofmanns jetzt sagt. Mit der Postulierung der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs gab Kekulé der organischen Chemie eine erste theoretische Grundlage (1858). Den Ausdruck gesättigte und ungesättigte Verbindungen, je nachdem, ob die Valenzen des Kohlenstoffs in diesen durch andere Elemente völlig befriedigt werden oder nicht, führte Erlenmeyer ein. Kekulé ist der Begründer der Anschauung, daß in jenen Verbindungen, die wir unge-

sättigte nennen, Kohlenstoffatome sich gegenseitig mit mehreren Valenzen zu binden vermögen. Der Ruf nach Erforschung und Formulierung des inneren Baues der organischen Moleküle, der Struktur (nach Butlerow) oder der Konstitution (nach Erlenmeyer) konnte auf dieser Grundlage befriedigt werden.

Kekulé führte eine graphische Darstellung der Kohlenstoffverbindungen ein, die, ähnlich jener Daltons, doch der Wertigkeit der Atome Rechnung trug (1859). Durch allmähliche Vereinfachungen entstanden dann, indem man nur die Zeichen der Elemente schrieb und diese durch Striche, der Valenz entsprechend, verband, die heute allgemein verwendeten Strukturformeln (Couper 1858, Crum Brown 1861, Kekulé 1865, Erlenmeyer, Blomstrand 1871).

Von außerordentlicher Fruchtbarkeit für Theorie wie Praxis erwies sich in der Folge die Anschauung, die Kekulé über die Konstitution des Benzols entwickelte (1865). Die Kohlenstoffatome sollen sich nicht bloß in offenen Ketten, sondern auch in geschlossenen, ringförmig, vereinigen können. Zusammen mit der Annahme der Binduug mittels mehrerer Valenzen war damit eine Vorstellung für den Bau des Benzolmoleküls geschaffen, die geeignet war, alle die merkwürdigen und früher ganz unübersichtlichen Isomerieverhältnisse bei allen jenen Verbindungen zu erklären, die sich auf das Benzol oder einfache Derivate desselben zurückführen ließen.[1] In der Folge wurden ähnliche Formelbilder auch für die Abkömmlinge des Naphtalins, des Anthracens, des Pyridins, Pyrrols, Chinolins usw. gegeben.



Benzol Pyridin Chinolin

Da mit dieser ringförmigen Anordnung der Atome wesentliche Unterschiede im Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften verknüpft sind, bildet die Unterscheidung der Verbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten das hauptsächlichste Einteilungsprinzip in der Chemie der organischen Verbindungen. Über die Isomerieverhältnisse dieser Verbindungen mit ringförmiger Struktur wird bei den einzelnen Gruppen derselben erst Näheres zu sagen sein. Hier soll nur noch

1) Auf die ringförmigen graphischen Formeln Lohschmidts (1861), die unbekannt blieben und daher keinen Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie gewannen, ist erst vor einigen Jahren hingewiesen worden [s. Anschütz, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 539 (1912)].

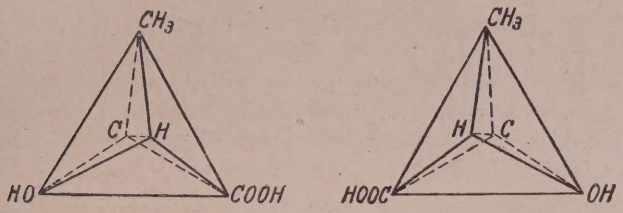
darauf hingewiesen werden, daß wir in unserer Formulierung an dieser oben angegebenen und zumeist verwendeten durchweg festhalten wollen, daß aber die von Kekulé für das Benzol entwickelte und von anderen auch auf weitere Verbindungsklassen übertragene Darstellung den wahren Verhältnissen nicht völlig gerecht wird. Eine Reihe von modifizierten Formulierungen und Hilfsvorstellungen ist zwar der Kekuléschen in Einzelheiten überlegen, ohne im ganzen ihr gegenüber Vorteile aufzuweisen, oder aber sie sind nicht einfach genug, um sich im Unterricht oder in der Literatur dauernd einzuführen. Da diese Erweiterungen der Strukturlehre ferner ohnehin zumeist auf Grund von Erfahrungen des synthetischen Laboratoriums erwünscht wurden, können wir uns hier mit dem gegebenen Hinweis begnügen.

Mit der Aufklärung der Struktur wurde den Isomerien, die mit einer mehr oder minder weitgehenden Differenz im chemischen Verhalten gepaart sind, eine befriedigende Deutung gegeben, nicht aber jenen Fällen, in denen nur oder fast nur physikalische Unterschiede auftreten, den physikalischen Isomeren, nach Kekulé. Besonders das verschiedene Verhalten gegenüber dem polarisierten Licht gab in der Reihe der isomeren Weinsäuren zu wichtigen Untersuchungen Anlaß. Pasteur (1861) erkannte, daß es sich um räumliche Asymmetrien handeln müsse. Er gab drei Methoden an, nach denen es gelingt, „racemische", d. h. gleich der Traubensäure, acidum racemicum, optisch inaktive Verbindungen, in ihre beiden „optischen Antipoden", den polarisierten Lichtstrahl nach rechts (d-Form) oder links (l-Form) ablenkende Verbindungen, zu spalten. J. Wislicenius bewies (1869), daß sowohl die racemische (d, l) Gärungsmilchsäure als auch die rechtsdrehende Fleisch- (d)-Milchsäure die ganz gleiche Struktur von α-Oxypropionsäuren besitzen.

Die Forderung nach einer Theorie der „Lagerung der Atome im Raume", die allein diese Verhältnisse erklären könnte (Wislicenius 1873, Blomstrand 1869), erfüllte van't Hoff (1874) durch seine Theorie der asymmetrischen Kohlenstoffatome und der tetraedrischen Anordnung der an Kohlenstoff gebundenen Atomgruppen. Gleichzeitig kam Le Bel (1874) zu einer ganz ähnlichen Anschauung auf Grund der Pasteurschen Arbeiten.

Die oben angeführten Projektionsformeln für die beiden optischen Antipoden der Milchsäure stellen die nach dem Vorgehen Emil Fischers üblich gewordenen Projektionen der Tetraederdarstellung asymmetrischer, optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen auf die Ebene des Papiers dar. Die Milchsäure bildet einen der einfachsten Fälle dieser räumlichen oder Stereo-Isomerie, die dadurch bedingt ist, daß alle an einem Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen oder Elemente verschieden sind, wodurch zwei Arten der Anordnung entstehen, die zu spiegelbildlich gleichen, nicht zur Deckung zu bringenden, Verbindungen führen. Die Spiegel-

bildisomerie oder Enantiomorphie zeigt sich außer im optischen Verhalten besonders auch in den entgegengesetzten kristallographischen Eigenschaften.



d-Milchsäure l-Milchsäure

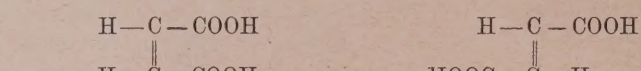
Das asymmetrische Kohlenstoffatom im Zentrum von Tetraedern dargestellt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen wächst die Zahl der Isomeren. Bei n asymmetrischen Kohlenstoffatomen beträgt die Zahl der aktiven Formen 2^n. So enthalten z. B. die einfachen Zuckerarten der Reihe des Traubenzuckers (Aldohexosen) 4 asymmetrische Kohlenstoffatome; die Zahl der optisch aktiven Isomeren ist demnach $2^4 = 16$; außerdem kommen noch 8 d, l-Formen hinzu. Von diesen 24 Verbindungen sind mehrere im Pflanzenreich verbreitet, wie d-Glukose, d-Mannose und d-Galaktose. Vermag eine Verbindung in optisch aktiven Formen aufzutreten, so tritt sie in der Natur auch in der Regel so auf, während die racemischen Formen nur ausnahmsweise gefunden werden. So findet man die Traubensäure (d, l-Weinsäure) manchmal neben der d-Weinsäure im Traubensaft; auch d, l-Galaktose ist vereinzelt konstatiert worden; die d, l-Milchsäure ist ein Stoffwechselprodukt vieler Mikroben(-Gärungen).

Wie die Strukturchemie ist auch ihr Ausläufer, die Stereochemie, heute ein ganzes Lehrgebäude geworden, das in einer stattlichen Anzahl von Lehr- und Handbüchern eingehende Würdigung gefunden hat (van't Hoff 1875, Wunderlich 1886, Wislicenius 1889, Auwers 1890, van't Hoff und Meyerhofer 1892, Hantzsch 1893, Warder 1894, Bischoff und Walden 1894, Monod 1895, Hantzsch und Guye 1896, Werner 1904, Wedekind).

Ein für die Pflanzenstoffe noch interessanter Fall ist jener der sogenannten Cis-Trans-Isomerie bei Äthylenderivaten und beim Inosit. Sind Kohlenstoffatome doppelt gebunden, so fällt mit der Asymmetrie auch die optische Aktivität weg. Die Tetraeder-Theorie gestattet aber eine einfache räumliche Erklärung für die Isomerie in jenen Fällen, wo die

doppelt verbundenen Kohlenstoffatome zwei verschiedene Atome oder Atomgruppen binden. Das klassische Beispiel hierfür ist die Isomerie der Fumar- und der Maleïnsäure, deren Bau sich durch die folgende Projektion der Tetraeder-Darstellung versinnbildlichen läßt. Bemerkt sei, daß nur die Fumarsäure im Pflanzenreiche verbreitet ist.[1]



Cis-Form, Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$, leicht löslich, bildet ein Anhydrid.

Trans-Form, Fumarsäure, $C_4H_4O_4$, schwer löslich.

Einen anderen Fall, wo nämlich trotz fehlendem asymmetrischen Kohlenstoffatom doch optische Aktivität und Isomerie zu beobachten sind, finden wir beim Inosit, bei welchem infolge der wechselseitigen (Cis- Trans-)Lagerung von Wasserstoffatomen und Hydroxylgruppen zu beiden Seiten der Ebene des Ringes der Kohlenstoffatome 8 stereoisomere Verbindungen möglich sind. Eine der 8 Formen ist in spiegelbildlich-symmetrische Komponenten auflösbar. Man findet auch tatsächlich Methyläther der beiden aktiven Formen in der Natur (s. Pinit und Quebrachit), sowie inaktive, isomere Inosite.

Die Zahl der Isomeren wird besonders bei den ringförmig konstituierten Verbindungen sehr groß. So finden wir z. B. in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (1910) 13 Verbindungen der Formel $C_3H_6O_3$, dagegen bereits 104 Verbindungen der Formel $C_9H_{10}O_3$, die bekannt geworden sind. Erstere Formel entspricht der Milchsäure, letztere der Phenylmilchsäure. Außer den Milchsäuren finden wir keine Naturstoffe dieser Formel, wenn wir von den noch nicht mit Sicherheit nachgewiesenen Zwischenprodukten des Stoffwechsels absehen (s. Gärung, Glycerinaldehyd, Dioxyaceton). Von den 104 Isomeren der Phenylmilchsäure sind auch nur ganz wenige Pflanzenstoffe: Päonol, Acetovanillon, Melilotsäure; Tropasäure als Spaltungsprodukt von Alkaloiden; außerdem eine oder zwei nicht näher bekannte Säuren. Phenylmilchsäure selbst und Parahydrocumarsäure sind Gärungs- und Fäulnisprodukte. Dieses Beispiel mag uns wieder zeigen, in welchem Verhältnis die Zahl der bekannten biogenen Verbindungen zu jener der bisher überhaupt realisierten Verbindungsmöglichkeiten steht.

Der (allerdings doch etwas zu weit gegangene) Ausspruch Ladenburgs, wonach „einer wissenschaftlichen Chemie wesentlich zur Aufgabe fällt, die Isomerieerscheinungen zu erklären", zeigt, welche Bedeutung dieses Gebiet in der organischen Chemie erlangt hat.

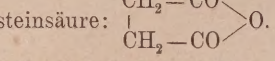
---

1) Wo in der deutschen Literatur von natürlicher Maleïnsäure die Rede ist, handelt es sich um irrtümliche Übersetzungen und ist Äpfelsäure gemeint.

Einteilung der einfachen Pflanzenstoffe.

Nach einem Vorschlag A. W. v. Hofmanns bezeichnet man die Verbindungen ohne irgendwelche Kohlenstoffringe als aliphatische von *αλειφας* = Fett. Diese Verbindungen, vielfach auch Methanderivate genannt (obwohl man vom Methan schließlich alle organischen Verbindungen ableiten könnte), umschließen in der Tat sowohl die wahren Fettsäuren und Fette, als auch viele fettartige Verbindungen, daneben aber auch eine Unzahl anderer Verbindungen, die diesen wenig ähnlich sind, während fettartige Stoffe auch bei den sogenannten cyklischen Verbindungen auftreten, wie denn der Begriff „fettartig" durchaus unwissenschaftlich ist und wenig Bestimmtes zu besagen vermag. Immerhin ist für verschiedene Gruppen dieser aliphatischen Verbindungen charakteristisch, daß sie auch in ihren natürlichen Vertretern in sehr gliederreichen offenen Ketten bis zu 30 und mehr Kohlenstoffatomen aufzutreten vermögen. Da diese Glieder nun nur ganz wenige Funktionen (entweder gar keine oder meist nur eine oder zwei) tragen, so erhält das ganze Molekül mit steigendem Molekulargewicht in seinen äußeren Eigenschaften, wie in seinem Chemismus immer mehr den vom „Paraffin", den Wachsen und Fetten her bekannten Charakter.

Die Cyklisation bedeutet offenbar eine Stabilisation und sie findet sich daher auch vornehmlich bei den dem Stoffwechsel dauernd oder doch zeitweilig entzogenen Stoffen. Eine schroffe Grenze zwischen aliphatischen und cyklischen Stoffen gibt es nicht und kann es unter den Naturstoffen nicht geben. Wenn man auch die natürlichen Wege der Cyklisation im allgemeinen nicht kennt, so finden wir doch verschiedene Gruppen von Verbindungen, deren Verhalten und deren Struktur sie als Übergangsglieder von aliphatischen zu echten cyklischen erscheinen läßt. Eine Anzahl von Verbindungen cyklischer Art muß man sogar den aliphatischen anreihen. Wir haben ja gehört, daß die Polymerisation der Aldehyde in einer Verkettung der einfachen Moleküle durch Sauerstoffatome ihre Ursache haben muß. Auch innerhalb einzelner Moleküle kann eine solche leicht aufschließbare Cyklisation gestreckter Kohlenstoffketten eintreten und es wird tatsächlich eine solche bei den Zuckerarten angenommen. Wir haben bei diesen also Isomerien zu verzeichnen zwischen aliphatischen und leicht aufspaltbaren cyklischen Formen (Halbacetale). Bemerkenswerter Weise sucht sich bei solchen Cyklisationen vornehmlich der Fünfring zu bilden. Eine weitere Gruppe cyklischer Stoffe, die nicht als solche betrachtet zu werden pflegen, bilden z. B. die Anhydride von Dicarbonsäuren, wie das der Bernsteinsäure:



Man teilt die cyklischen Stoffe in isocyklische und heterocyklische ein, je nachdem, ob gleichartige oder ungleichartige Elemente sich an

der Bildung der Ringe beteiligen. Für die Pflanzenchemie kommt als ringbildendes Element nur der Kohlenstoff in Betracht. Die isocyklischen Verbindungen sind für uns daher mit den sogenannten carbocyklischen identisch. Von den heterocyklischen kommt für die Chemie der Pflanzenstoffe wieder nur der Eintritt von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen in den Kohlenstoffring in Frage. Von den früher genannten, leicht aufspaltbaren Verbindungen, die vornehmlich Sauerstoffatome als Ringglieder aufweisen, führen zu jenen, die man allgemein als heterocyklisch bezeichnet, auch wieder verschiedene Übergänge.

Auch unter den carbocyklischen Verbindungen finden wir solche, die den aliphatischen näher stehen. Man bezeichnet sie nach Bamberger (1889) als alicyklische, um anzudeuten, daß es sich um cyklische Verbindungen aliphatischen Charakters handelt. Es sind gesättigte oder halbgesättigte Verbindungen, die sich durch einen größeren Wasserstoffgehalt von den Benzolderivaten unterscheiden, welche letztere durch den eigenartigen symmetrischen Bau, trotz einer weitgehenden Ungesättigtheit doch bemerkenswerte Stabilität gegen äußere Eingriffe und damit wenig Neigung zur Sättigung, zur Aufnahme von Wasserstoff oder anderer Elemente oder Atomgruppen bezeugen. Da man nun die Benzolderivate (s. S. 61) als aromatische Verbindungen bezeichnet hat, werden die alicyklischen meist hydroaromatische genannt. Der Ausdruck aromatische Verbindungen ist ebenso wie der der aliphatischen heute nur der Überlieferung wegen beibehalten, denn unter der hier noch weit größeren Zahl der im Laufe der letzten Jahrzehnte dargestellten und aufgefundenen Verbindungen sind ungezählte geruchlos. Allerdings ist der Zusammenhang hier in der Reihe der Benzolderivate mit den mehr oder weniger ausgesprochen oder angenehm riechenden Stammsubstanzen aus dem Teer und deren ersten Umwandlungsprodukten ein engerer.

Von den aliphatischen Verbindungen zweigen sich also genetisch einerseits die heterocyklischen, andererseits die hydroaromatischen ab. Es wäre aber nicht gut durchführbar, die aromatischen erst diesen Gruppen anzuschließen, da wir bei den heterocyklischen Verbindungen zum guten Teil auch Verbindungen mit aromatischen Kernen antreffen (s. Chinolin S. 61). In unserem, dem synthetischen System angepaßten, gehen wir daher von den aliphatischen zu den alicyklischen Pflanzenstoffen über, von diesen zu den rein-aromatischen, dann zu der weit größeren Gruppe der gleichzeitig aliphatische Reste aufweisenden Benzolderivate.

Wir müssen überhaupt den Grundsatz festhalten, daß jede folgende Gruppe immer auch Verbindungen mit den charakteristischen konstitutiven Merkmalen der vorangehenden umschließt. So können alle cyklischen Verbindungen in den Seitenketten aliphatische Reste enthalten, die aromatischen Verbindungen mit mehreren Ringen können teilweise hydriert, also teilweise hydroaromatischer (aliphatischer) Natur sein. Die

heterocyklischen Verbindungen können neben heterocyklischen Ringen auch aliphatische, alicyklische und aromatische Anteile enthalten. In allen Gruppen treffen wir Verbindungen, die funktionslos sind, insofern die Atome des Gerüstes völlig, mit allen Valenzen, sich gegenseitig und durch Wasserstoffatome absättigen, einwertige und auch mehrwertige Verbindungen, insofern sie eine oder mehrere Funktionen tragen.

Die Hydroxylfunktion gibt einer aromatischen Verbindung den Charakter eines Phenols, die Aminfunktion eine solche eines aromatischen Amins oder Anilins. Die eigentümlichen und auch für die Pflanzenchemie wichtigen Ketone, die eine Zwischenstellung zwischen alicyklischen und aromatischen Verbindungen einnehmen, haben auch einen besondern Namen, Chinone, erhalten. Die Carboxyl- und Aldehydfunktion dagegen sind einer Einfügung in einen Ring nicht fähig, da das charakteristische Kohlenstoffatom nur mehr eine freie Valenz aufweist $\left(-C\overset{O}{=}X\right)$ und daher nur bei aliphatischen, bzw. gemischt aliphatisch-cyklischen Verbindungen möglich.

Nach dem Gesagten können wir die einfachen Pflanzenstoffe in die drei folgenden Hauptgruppen einteilen:

1. Aliphatische Verbindungen.
2. Cyklische Verbindungen.
3. Verbindungen mit unbekannter Konstitution (Stammsubstanz).

Aliphatische Verbindungen.

(Einfache Verbindungen mit ungeschlossenen Kohlenstoffketten.)

Wir teilen die aliphatischen Pflanzenstoffe ein in:

1. Verbindungen der Ordnungen $C_1 - C_3$.
2. Einwertige Verbindungen höherer Ordnungen.
3. Mehrwertige Verbindungen höherer Ordnungen.

Die Absonderung der einfachsten Verbindungen haben wir zum Teil bereits früher gerechtfertigt. Daß es sich bei diesen Verbindungen mit nicht mehr als drei zusammenhängenden Kohlenstoffatomen ausschließlich um offene Ketten handeln kann, ist bei dem Widerstande Dreiringe zu bilden klar.[1] Vierringe werden wir auch nur ausnahmsweise unter den Pflanzenstoffen antreffen. Dieses Vorwegnehmen der einfachsten Verbindungen gestattet uns bereits die ganze Fülle von Variationen kennen zu lernen, die sich aus der Art und der Anhäufung der Funktionen ergeben. So können wir auch gleich hier der einfachsten, darum nicht weniger wichtigen stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe gedenken und gewinnen so einen Einblick in die Eigenart der Pflanzenstoffe überhaupt.

1) Eine Erklärung der Bevorzugung der Bildung von Fünf- und Sechsringen gibt die „Spannungstheorie“ von A. v. Baeyer (1885).

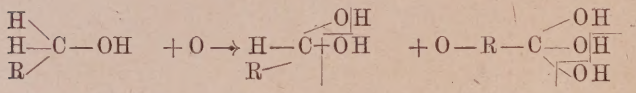
Diese Dreiteilung der Methanderivate entspricht auch einigermaßen natürlichen Verhältnissen, wiewohl sie in erster Linie aus systematischen Gründen herangezogen wurde. So haben wir z. B. unter den Pflanzensäuren tatsächlich drei Gruppen von „Fettsäuren" zu unterscheiden, die sich in ihrer physiologischen Bedeutung den drei genannten Gruppen unterordnen. Da haben wir zunächst einfachste Säuren wie Blausäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure usw., die einerseits wesentlich von den eigentlichen Fettsäuren zu scheiden sind, die als einwertige Carbonsäuren sich am Aufbau der Fette beteiligen, andererseits von den offenbar mit dem Eiweißstoffwechsel in näherer Beziehung stehenden Verbindungen, die man in erster Linie vor Augen hat, wenn man von den „Pflanzensäuren" spricht: die Äpfelsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure; ferner Zitronensäure u. a. Unzweifelhaft sind jene erstgenannten Säuren in viel mannigfacherer Weise an den Stoffwechselvorgängen beteiligt. Ähnliches kann auch für andere Gruppen gelten. So haben Methylalkohol, Äthylalkohol, Colamin und Glycerin ihre besondere Rolle beim Aufbau der Pflanzenstoffe und als Produkte des Stoffwechsels (z. B. Gärung) sowohl gegenüber den höheren Alkoholen bis hinauf zu den Wachsalkoholen, als auch gegenüber höhermolekularen mehrwertigen Alkoholen und Aldehydalkoholen, die den Kohlenhydraten angehören oder sich ihnen anschließen.

Charakteristik und Zusammenhang der aliphatischen Verbindungen.

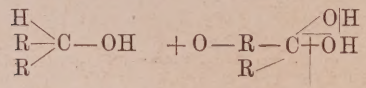
Die einfachen Funktionen stehen zueinander in nahen Beziehungen, die für die Kenntnis der gegenseitigen Umwandlungen von Bedeutung sind. Amino- und Sulfhydratgruppe (NH_2— und SH—) sind durch hydrolytische Agentien, auch wenn sich dies mit künstlichen Mitteln nicht immer durchführen läßt, in Hydroxylverbindungen, Alkohole, umwandelbar. Die Alkohole gehen bei der Oxydation je nach der Anzahl der am charakteristischen Kohlenstoffatom vorhandenen Wasserstoffatome entweder erst in Aldehyde und dann in Säuren über oder sie werden nur zu Ketonen, bzw. überhaupt nicht oxydiert.

Diesen Zusammenhang versinnbildlicht die folgende Übersicht:

$$R{-}NH_2 + H_2O \rightarrow R{-}OH + NH_3$$
$$R{-}SH + H_2O \rightarrow R{-}OH + H_2S$$

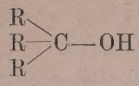


primärer Alkohol — Aldehyd — Carbonsäure



sekundärer Alkohol — Keton

R....aliphatischer Rest

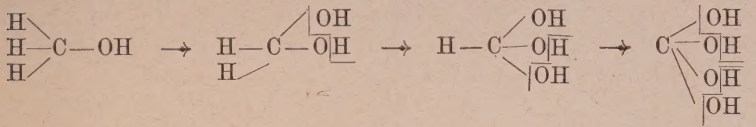


tertiärer Alkohol

Primäre Alkohole, d. h. solche die die Gruppe $-CH_2OH$ aufweisen, werden also unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms in Aldehyde übergeführt. Da aber mehrere Hydroxylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom in der Regel nicht existenzfähig sind, ist das Oxydationsprodukt nicht um ein Sauerstoffatom reicher, sondern infolge Verlustes eines Wassermoleküls um zwei Wasserstoffatome ärmer; der Alkohol wird also dehydrogeniert, weshalb die so entstehenden Verbindungen auch Aldehyd, von Al(kohol) dehyd(rogenatus) genannt wurde (Liebig 1835). Als Aldehyd schlechtweg bezeichnet man jenen, der dem Äthylalkohol bzw. der Essigsäure entspricht, wie man auch von Alkohol schlechtweg spricht, wenn man den Äthylalkohol meint. Der Aldehyd des (Äthyl-)Alkohols heißt genauer Acetaldehyd, wie man überhaupt die Aldehyde nach den Carbonsäuren zu bezeichnen pflegt, in welche sie durch Oxydation unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms übergehen können.

Die Alkohole der Form $>CHOH$ lassen sich nur in einer Stufe ohne weitgehende Änderung des ganzen Kohlenstoffgerüstes oxydieren, zu Verbindungen, die man als Ketone bezeichnet hat, welche selbst nicht mehr ohne Zertrümmerung des Moleküls weiter oxydierbar sind. Schließlich lassen sich die tertiären Alkohole $>C \cdot OH$ überhaupt nicht mehr ohne Zertrümmerung des Kohlenstoffgerüstes oxydieren.

Bei dieser gebräuchlichen Bezeichnungsweise hat man nicht berücksichtigt, daß ein Alkohol existiert, der sogar drei Wasserstoffatome am gleichen Kohlenstoff, welches auch die Alkoholfunktion trägt, besitzt, nämlich der Methylalkohol. Dieser wird auch tatsächlich in drei Stufen oxydiert, über einen Aldehyd, Formaldehyd, eine Carbonsäure, Ameisensäure, bis zur Kohlensäure, im Sinne des Schemas:



Methylalkohol CH_3OH Formaldehyd CH_2O Ameisensäure $HCOOH$ Kohlensäure CO_2.

Bei der großen Bedeutung, die gerade diese Verbindungen für die Pflanzenchemie haben, wäre das Hervorheben der hier geltenden, wesentlich anderen Verhältnisse durch besondere Bezeichnungen sehr wünschenswert gewesen. Der Methylalkohol hat auch tatsächlich ein anderes Verhalten und spielt biologisch eine wesentlich andere Rolle wie seine höheren Homologen, und ebenso gilt dies für Formaldehyd und Ameisensäure, die auch rein chemisch betrachtet Verbindungen ganz

eigener Art sind. Der Formaldehyd ist sozusagen ein Doppelaldehyd, da er durch seine beiden aktiven Wasserstoffatome am Carbonyl eine sonst nicht wiederkehrende Aktionsfähigkeit besitzt. Ebenso ist die Ameisensäure dadurch, daß sie gleichzeitig Aldehyd ist, eine Verbindung von ganz singulärem Charakter.

Gewöhnlicher Aldehyd: $-\underset{\backslash H}{CO}$ Formaldehyd: $\overset{/H}{\underset{\backslash H}{CO}}$

Gewöhnliche Carbonsäure: $-\underset{\backslash OH}{CO}$ Ameisensäure: $\overset{/H}{\underset{\backslash OH}{CO}}$

Durch diese Merkmale, die wesentlich verschieden sind von jenen mehrwertiger Verbindungen, die Funktionen an verschiedenen Kohlenstoffatomen tragen, sowie durch ihre direkten Beziehungen zur Kohlensäure sind die genannten Verbindungen mit nur einem einzigen Kohlenstoffatom von besonderem Interesse. Man hätte folgerichtig die Aldehyde ähnlich wie die Alkohole je nach der Anzahl der Aldehyd-Wasserstoffe in primäre (Formaldehyd), sekundäre (Aldehyde im gewöhnlichen Sinne) und tertiäre (Ketone) einteilen können.[1]

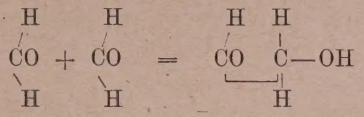
Aldehyde. Durch die leichte Umwandlungsfähigkeit der Aldehydgruppe $-\underset{\backslash H}{CO}$ in die Gruppe $-CO \cdot OH$ lassen sich die Aldehyde leicht in organische Säuren überführen und wirken wie Reduktionsmittel. Die Aldehydgruppe ist aber auch sonst sehr reaktionsfähig. Durch nascierenden Wasserstoff entstehen Alkohole. Die Aldehyde sind infolge ihres, in unseren Formeln allerdings nicht genügend zum Ausdruck kommenden, ungesättigten Charakters leicht geneigt, Additionsreaktionen auszuführen. Sie vereinigen sich so mit Bisulfit, Ammoniak, Blausäure. Letztere Additionsprodukte finden sich auch im Pflanzenreich, sei es als Cyanhydrine (Nitrile) von Oxysäuren, sei es in Form von (Blausäure-)Glukosiden. Durch diese Blausäureaddition findet eine Verlängerung der Kohlenstoffkette statt, weshalb diese Eigenschaft in synthetischen Arbeiten viel benutzt wird:

$$R-\underset{\backslash H}{CO} + HCN = R-C\begin{matrix}/OH\\-CN\\\backslash H\end{matrix}$$

Besonders wichtig ist die Eigenschaft der Aldehyde, sich zu kondensieren (s. S. 58), was im einfachsten Fall nach folgendem Formelbild geschieht:

---

1) Diese für das Verständnis der verschiedenen biologischen Rollen der Alkohole bemerkenswerten Verhältnisse sind näher besprochen in meinen „Vorlesungen über die natürlichen Grundlagen des Antialkoholismus“. 1917. Bd. I, 7. Vorlesung.



2 Formaldehyd = Glykolaldehyd (einfachster Oxyaldehyd).

Das Kondensationsprodukt ist wieder ein Aldehyd, der weitere Additionen oder Kondensationen eingehen kann. Durch Kondensation von Formaldehyd entstehen mehrwertige Oxyaldehyde (Zucker).

Gegen Alkalien sind die Aldehyde empfindlich; die einfacheren der Fettreihe verharzen leicht, andere, besonders aromatische, werden unter Wasseraufnahme in je ein Molekül Alkohol und Säure umgewandelt. Dieser Reaktion, von Cannizzaro 1853 bei aromatischen (fett-aromatischen) Aldehyden zuerst beobachtet und nach ihm benannt, wird auch für einfache und aliphatische Aldehyde unter den natürlichen und gemilderten Bedingungen der lebenden Zelle Bedeutung zuerkannt. Der denkbar einfachste Fall würde nach dem Schema sich vollziehen:

$$2\,CH_2O + H_2O = CH_4O + CH_2O_2$$

2 Formaldehyd = Methylalkohol + Ameisensäure

Die einfachsten aliphatischen Aldehyde sind sehr leicht flüchtig; der Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Die Aldehyde polymerisieren sich leicht zu festen Verbindungen. Sie zeigen eigenartigen Geruch, sind in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich. Mit steigender Kohlenstoffzahl werden sie schwer flüchtig, wasserunlöslich und den Paraffinen (gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen) immer ähnlicher.

Die ersten Glieder treten verbreitet in kleinen Mengen im Pflanzenreich auf, höhere, besonders auch ungesättigte, findet man in ätherischen Ölen. Die mehrwertigen Oxyaldehyde bilden in Form der einfachen und zusammengesetzten Kohlenhydrate wenigstens bei allen höheren Pflanzen die Hauptmasse der organischen Substanz.

Ketone. Sie haben eine Reihe von Eigenschaften mit Aldehyden gemein, unterscheiden sich aber besonders durch das Unvermögen, glatt oxydiert zu werden, reduzieren daher auch nicht wie jene. Sie addieren auch nicht Ammoniak, wohl aber Blausäure. So liefert das einfachste Keton Aceton mit Blausäure Acetoncyanhydrin, das in Form von Glukosiden nachgewiesen wurde. Die Ketone sind zu sekundären Alkoholen wieder reduzierbar. Von den synthetischen Gewinnungsmethoden ist besonders jene durch Destillation von fettsauren Kalksalzen hervorzuheben. Verwendet man zwei verschiedene Säuren, so gelangt man zu Ketonen mit unsymmetrischen Hälften. Ist die eine Säure Ameisensäure, erhält man Aldehyde, ist sie Essigsäure, so entstehen Methylketone:

$$\begin{matrix} R-COO\cdot ca^{1} \\ H-COO\cdot ca \end{matrix} = R-\underset{\backslash H}{CO} + CaCO_3$$

$$\begin{matrix} R-COO\cdot ca \\ CH_3\cdot COO\cdot ca \end{matrix} = R-CO-CH_3 + CaCO_3$$

Die natürlichen aliphatischen Ketone, fast ausschließlich Methylketone der Formel $R-CO-CH_3$, werden hin und wieder in ätherischen Ölen angetroffen. Wichtiger sind cyklische Ketone, unter denen die alicyklischen, den Terpenen zugehörigen, nach ihrem vornehmsten Repräsentanten auch als Campher bezeichnet werden, und die aromatischen, zu denen die Chinone gezählt werden.

Das Aceton ist neuerdings als Gärungsprodukt sogar Gegenstand einer eigenartigen biochemischen Technik. Eine Reihe aliphatischer mehrwertiger Verbindungen mit gemischten Funktionen haben Ketoncharakter. Außer der Mesoxalsäure (wahrscheinlich auch Mekonsäure) sind einige noch etwas problematische Stoffwechselzwischenprodukte zu nennen (Brenztraubensäure, Dioxyaceton, Methylglyoxal), dann aber mehrwertige Ketonalkohole, Ketonzucker, die im Fruchtzucker einen außerordentlich verbreiteten Vertreter besitzen.

Gleich den Aldehyden sind die niederen Ketone leicht flüchtige, neutral reagierende, eigenartig riechende Stoffe.

Organische Säuren (Carbonsäuren). Da sie durch die Gruppe —COOH charakterisiert sind, erscheint die Kohlensäure als die Hydroxylverbindung des Carboxyls, während die Ameisensäure als dessen Wasserstoffverbindung angesehen werden kann. Gegenüber den sogenannten Mineralsäuren Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure erweisen sie sich recht „schwach", wie der Vergleich der für die „Stärke" der Säuren maßgebenden Dissoziationskonstanten lehrt.[2]

---

1) Bedeutet je ein halbes Molekül der Kalksalze einer höheren Säure und Ameisensäure (bzw. Essigsäure).

2) Die Eigenschaften der Säuren (Geschmack, Veränderung von Farbstoffen usw.) sind bedingt durch die Fähigkeit, in wässeriger Lösung Wasserstoffionen zu bilden. In sehr großer Verdünnung ist diese, für die Stärke von Säuren ausschlaggebende Wasserstoffionenkonzentration in äquivalenten Lösungen verschiedener Säuren gleich groß. Mit zunehmender Konzentration nimmt die elektrolytische Dissoziation je nach der Art der Säure in ungleichem Maße ab. Das Maß der Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades (Verhältniszahl der in Ionen gespaltenen Moleküle) mit der Konzentration gibt die Dissoziationskonstante, die durch die Gleichung $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ gegeben ist, wobei α den Bruchteil des dissoziierten Stoffes, v das Volumen bedeutet. Für $\alpha = 0{,}5$ wird $k = \frac{c}{2}$, d. h. wenn die Hälfte der gelösten Substanz dissoziiert ist, entspricht die Dissoziationskonstante (bei binären Elektrolyten) der halben Konzentration $c = \frac{1}{v}$ (Ostwalds Verdünnungsgesetz für schwache Elektrolyten). Während also der Dissoziationsgrad α für verschiedene Säuren nur dann als Maß ihrer Stärke gelten kann, wenn sie bei gleicher

Dissoziationskonstanten (k) (bei 25°) von:

Ameisensäure	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
Essigsäure	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Propionsäure	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
Buttersäure	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Tiglinsäure	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
Glykolsäure	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Milchsäure	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Glyoxalsäure	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
Glykokoll	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$
Leucin	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$
Oxalsäure 1. Stufe	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$
„ 2. „	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$
Malonsäure	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Bernsteinsäure	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$
Fumarsäure	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Äpfelsäure	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
Weinsäure	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Zitronensäure	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$
Glutaminsäure	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$
Kohlensäure 1. Stufe	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$
„ 2. „	$1{,}3 \cdot 10^{-11}$
Schwefelsäure 1. Stufe	$4{,}5 \cdot 10^{-1}$
„ 2. „	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
Schweflige Säure 1. Stufe	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
„ „ 2. „	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
Chinasäure	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
Benzoesäure	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$
Zimtsäure	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$
Salicylsäure	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Gallussäure	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$

Von den Gewinnungsmethoden der Carbonsäuren sind von Interesse: die Oxydation von Alkoholen und Aldehyden, die Verseifung von Cyaniden, die Abspaltung von Kohlensäure aus mehrbasischen Säuren:

$$R-CH_2 \cdot CN + 2\,H_2O = R-CH_2 \cdot COOH + NH_3$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + H \cdot COOH$$

Unter Wasseraustritt bilden die Carbonsäuren mit Basen Salze, mit Alkoholen Ester, mit Ammoniak und Aminen Säureamide.

Letztere entstehen auch durch partielle Hydrolyse von Cyaniden

$$R-CH_2 \cdot CN + H_2O = R-CH_2 \cdot CONH_2$$

und können mit Halogen und Alkali unter Kohlensäureverlust zu Aminen abgebaut werden, wodurch man von Carbonsäuren zu Aminen gelangen kann (Reaktion nach A. W. Hofmann).

Überführung in Aldehyde und Ketone s. oben. Zu den Aldehyden gelangt man auch durch energische Reduktion von Säurederivaten (Ester). Durch Erhitzen der Alkalisalze mit Natronkalk kann CO_2 abgespalten

---

Konzentration verglichen werden, ist k in jedem Fall für solche schwache Säuren ein zahlenmäßiger Ausdruck ihrer Stärke.

Das abdissoziierte Wasserstoffion ist jenes der Carboxylgruppe; Ameisensäure bzw. Essigsäure dissoziieren also nach der Gleichung:

$$H \cdot COO \cdot H \rightleftarrows H \cdot COO' + H^{\cdot}; \quad CH_3 \cdot COO \cdot H \rightleftarrows CH_3 \cdot COO' + H^{\cdot}.$$

Mehrbasische Säuren dissoziieren in mehreren Stufen und haben dementsprechend mehrere Dissoziationskonstanten.

werden und man gelangt so von den einbasischen Carbonsäuren zu den nächst niederen Kohlenwasserstoffen.

Gegen Oxydationsmittel sind die Fettsäuren sehr widerstandsfähig. Nur die Ameisensäure ist leicht zu Kohlensäure oxydierbar (s. S. 69). Bei kräftiger Oxydation werden aber auch die höheren Carbonsäuren unter Sprengung der Kohlenstoffkette oxydiert. Leicht oxydabel sind ungesättigte Säuren, wie alle Verbindungen mit ungesättigten (Äthylen-) Bindungen. Solche Verbindungen entfärben Permanganatlösungen schon in der Kälte unter Anlagerung von Hydroxylgruppen. Bei starker Einwirkung wird an der Stelle der Doppelbindung die Kette gesprengt und es entstehen mehrere Carbonsäuren, deren Natur den Ort der ursprünglichen Doppelbindungen erkennen läßt. So gibt z. B. Ölsäure zunächst Dioxystearinsäure, diese weiter Pelargon- und Azelainsäure:

$$\underset{\text{Ölsäure}}{C_{17}H_{33}COOH} \rightarrow \underset{\text{Dioxystearinsäure}}{C_{17}H_{33}\cdot(OH)_2\cdot COOH}$$

$$\underset{\text{Pelargonsäure}}{C_8H_{17}\cdot COOH} + \underset{\text{Azelainsäure}}{HOOC\cdot C_7H_{14}\cdot COOH}$$

Die Doppelbindung liegt also im Ölsäuremolekül in der Mitte, d. h. zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom.

Die ersten Glieder der einwertigen Säuren sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch, stark saurem Geschmack, ätzend wirkend und mit ausgeprägten sauren Eigenschaften. Die höheren Glieder sind in Wasser immer weniger löslich, ölig, von unangenehmem, „ranzigem“ Geruch. Von C_{10} (Caprinsäure) an sind sie in Wasser unlöslich. Sie werden den Paraffinen immer ähnlicher, sind bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt flüchtig. Die höheren Glieder sind als Glycerinester Bestandteile der Fette, als Ester höherer Alkohole Bestandteile von Wachsen.

Alkohole. Als Hydroxylverbindungen der Kohlenwasserstoffe über die Halogenverbindungen künstlich zugänglich. In der Natur sind der Methylalkohol und die mehrwertigen Alkohole am Aufbau verbreiteter und spezieller Pflanzenstoffe beteiligt; die einwertigen Alkohole sind im übrigen in ihren niederen Vertretern Gärungsprodukte (Äthylalkohol aus Kohlenhydraten, Fuselalkohole aus Eiweißstoffen stammend), in ihren höheren teils in Blättern in kleiner Menge auftretend, teils Bestandteile von ätherischen Ölen, in Form von Estern solche von Wachsen. Ein wachsartiger Alkohol ist auch ein ständiger Komponent des Chlorophylls (Phytol).

Entsprechend ihrem Auftreten sind die Alkohole zum Teil durch Abbau von Naturstoffen, Fermentation bzw. Hydrolyse (Verseifung von Estern) zugänglich. Ferner durch Reduktion von Säuren, Aldehyden und Ketonen. Über ihre Einteilung und Verhalten bei der Oxydation s. S. 68.

Die Alkohole sind den Basen vergleichbar, unterscheiden sich aber wesentlich von diesen durch das Fehlen der elektrolytischen Dissoziation. Sie leiten daher praktisch den elektrischen Strom nicht; die Hydroxylfunktion tritt nicht in Form von Hydroxylionen auf.[1] Die Verbindungen mit Säuren haben demnach auch völlig anderen Charakter. Sie werden als Ester von den konstitutiv vergleichbaren Salzen unterschieden. Während die Basen sich vom Wasser durch Ersatz eines Wasserstoffatoms desselben durch Metallatome oder Reste von metallischem Charakter ableiten lassen, sind die Alkohole als Derivate des Wassers zu betrachten, in welchem ein Wasserstoffatom durch einen Kohlenwasserstoffrest (Alkoholrest, Alkyl) ersetzt ist. Die aliphatischen Alkoholreste bezeichnet man auch als Alphyle, zum Unterschied von den wesentlich anders sich verhaltenden aromatischen Resten, die auch Aryle genannt werden.

Die Verwandtschaft der Alkohole mit dem Wasser prägt sich in physikalischen Eigenschaften, aber auch in der Art der Bildung aus. In den physikalischen Eigenschaften: Sie sind gleich dem Wasser, wenigstens in den niederen Gliedern, ausgezeichnete Lösungsmittel, können mitunter als „Kristallalkohol" ähnlich dem Kristallwasser in Verbindungen eintreten, sind wasserähnliche, leichtbewegliche Flüssigkeiten von leichter Flüchtigkeit, die der des Wassers nahesteht, wie die folgenden Siedepunkte zeigen:

Methylalkohol	Siedepunkt (Kp)	65°
Äthylalkohol	„	78°
n-Propylalkohol	„	97°
Butylalkohole	„	83—117°

Beim Propylalkohol $C_3H_8O_3$ haben wir bereits 2, beim Butylalkohol 4 Isomere zu unterscheiden:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ — Normal-Propylalkohol

$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_3$ — Isopropylalkohol

Von den einwertigen gesättigten Alkoholen sind die höheren Glieder dann wieder, wie bei den anderen Gruppen, immer weniger wasserlöslich und beweglich, ölig, von C_{12} an fest und den Paraffinen immer ähnlicher. Die ersten Glieder sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, von C_5 an aber schon schwer in Wasser löslich, leicht dagegen in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol. Die niederen riechen „geistig" oder „fuselig", bei den höheren hört dann mit der Flüchtigkeit auch der Geruch auf. Die höheren sind dann auch nur unter Zersetzung destillierbar.

---

1) Die aromatischen Hydroxylverbindungen (Phenole) haben sogar schwach sauren Charakter. Für das Phenol selbst ist die Säure-Dissoziationskonstante: $k = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$, entspricht also etwa der der Aminosäuren.

Die Analogie zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem Wasser ist besonders auffallend, wenn man seine natürliche und seine künstliche Bildung aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen betrachtet. Im ersteren Falle, bei der alkoholischen Gärung, die als eine unvollkommene und unterbrochene Atmung bezeichnet werden kann, entsteht er an Stelle des Wassers neben Kohlensäure. (Produkte der Atmung als einer vollständigen Verbrennung: Kohlensäure und Wasser, Produkte der Gärung: Kohlensäure und Alkohol.) Die Bezeichnung „brennbares Wasser", mit welcher der Alkohol zur Zeit seiner Entdeckung zuerst belegt wurde, hat so einen tieferen Sinn. Es gelingt auch tatsächlich, Wasser durch gewaltsame Vereinigung mit brennbaren Resten in Alkohol oder Alkohole zu verwandeln. Umgekehrt lassen sich die Alkohole durch wasserentziehende Mittel in ungesättigte Kohlenwasserstoffe überführen:

$$\underset{\text{Äthylen}}{C_2H_4} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH}$$

Durch Austritt eines Moleküls Wasser aus 2 Molekülen Alkohol entstehen Anhydride von Alkoholen, die man als Äther bezeichnet, ein Ausdruck, der fälschlich und vulgär vielfach auch für leichtflüchtige Ester (z. B. Fruchtäther) gebraucht wird. Die einfachsten Äther, wie der in der Technik im ausgedehntesten Maßstabe verwendete Äthyläther (Schwefeläther)

$$2\ C_2H_5 \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O$$

kommen nicht natürlich vor und können wie andere starke und allgemeine Narkotika (z. B. Chloroform) keine natürlichen Stoffwechselprodukte sein. Sehr verbreitet sind dagegen, wie schon bemerkt wurde, Äther, und zwar stets Methyläther, aromatischer und komplizierterer Alkohole. Der Sauerstoff der Gruppe —C-O-C— wird stets als Äther-Sauerstoff bezeichnet; wir finden ihn namentlich bei heterocyklischen Verbindungen.

Für die Pflanzenchemie kommen von der sehr großen Zahl der bekannten Alkoholabkömmlinge nur wenige Gruppen in Betracht. Unter diesen stehen in erster Linie die Ester; durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel leiten sich die Thioalkohole oder Mercaptane ab. Solche einfachste Schwefelverbindungen sind indessen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Dagegen sind im Gegensatz zu den einfachen Sauerstoffäthern, die man auch als Oxyde bezeichnen kann, einfachste Sulfide (in den Lauchölen) aufgefunden worden:

$CH_3 \cdot OH$	$CH_3 \cdot SH$	$CH_3 \cdot S \cdot CH_3$
Methylalkohol	Methylmercaptan	Methylsulfid (Thioäther).

Als Ammoniakderivate der Alkohole erscheinen die Amine. Sie lassen sich ableiten sowie darstellen durch Ersatz von Wasserstoffatomen des Ammoniaks durch Alkoholreste. Je nach der Anzahl der substituierten Wassserstoffatome unterscheidet man:

Primäre Amine, Aminobasen, $R-NH_2$

Sekundäre Amine, Iminobasen, $R-NH-R_1$

Tertiäre Amine, Nitrilbasen, $R-N<^{R_1}_{R_2}$

Quaternäre Amine, Ammoniumbasen, $R-N(R_1)(R_2)(R_3)(HO)$

Die Amine wurden 1848 zuerst von Wurtz durch Spaltung von Isocyanaten mit Alkali dargestellt. Isocyanate sind bisher im Pflanzenreich nicht gefunden worden, wohl aber Sulfoisocyanate oder Senföle, die bei der Spaltung mit Alkali ebenfalls Amine neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure liefern:

$$\underset{\text{Allylisocyanat}}{C_3H_5-N=C=O} + 2\,H_2O = \underset{\text{Allylamin}}{C_3H_5\cdot NH_2} + H_2O + CO_2$$

$$\underset{\text{Allyl-Sulfoisocyanat (Allylsenföl)}}{C_3H_5-N=C=S} + 2\,H_2O = \underset{\text{Allylamin}}{C_3H_5\cdot NH_2} + H_2S + CO_2$$

Gewinnung von Aminen aus Säuren (Säureamiden) s. Reaktion von A.W. Hofmann S. 73. Alle Amine sind charakterisiert durch ihr Vermögen, mit Säuren Salze, mit Schwermetallsalzen Doppelsalze zu bilden. Die Salze der Ammoniumbasen verhalten sich ähnlich den Alkalisalzen; die freien Ammoniumbasen werden durch Alkalihydroxyd nicht in Freiheit gesetzt, wohl aber durch feuchtes Silberoxyd aus den halogenwasserstoffsauren Salzen. Die primären Amine sind ausgezeichnet durch die Reaktion mit salpetriger Säure, Bildung des entsprechenden Alkohols:

$$CH_3\cdot NH_2 + HNO_2 = CH_3\cdot OH + N_2 + H_2O$$

mit Schwefelkohlenstoff, Bildung des charakteristisch riechenden Senföls:

$$C_3H_5\cdot NH_2 + CS_2 = C_3H_5-N=C=S + H_2S$$

mit Chloroform und Alkali, Bildung der sehr unangenehm riechenden und giftigen Isonitrile (Isocyanide):

$$CH_3\cdot NH_2 + CHCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + 3\,H_2O + CH_3\cdot N\equiv C.$$

Die Amine mit niederen Alkylen sind brennbare, dem Ammoniak ähnliche, stark riechende Gase, stärker basisch als Ammoniak. Die höheren Glieder sind wasserlösliche Flüssigkeiten, die höchsten sind geruchlos, nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Die letztgenannten Verbindungen kommen im Pflanzenreich überhaupt nicht vor. Auch die niederen Amine spielen eine nur untergeordnete Rolle als Abbauprodukte des Eiweißstoffwechsels. Von größter Bedeutung sind dagegen Aminoverbindungen mit gemischten Funktionen, vor allem die Aminosäuren, dann auch gewisse Aminoalkohole. Beim Abbau dieser Verbindungen treten sowohl primäre, als auch tertiäre Amine auf. Sekundäre Amine sind auch in komplizierteren Naturstoffen selten. Die spezifischen Pflanzenbasen (Alkaloide) sind meist tertiäre Amine mit recht verschiedener Kon-

stitution, sowohl nach der Art des meist cyklischen Kohlenstoffskeletts, als auch der vorgefundenen Funktionen. Einige dieser Alkaloide sind auch quaternäre Basen. Zu letzteren gehört außer dem allgemein verbreiteten Cholin auch die Gruppe der Betaine, methylierte Aminosäuren. Auch Cholin und andere Pflanzenbasen sind, wenn alkyliert, stets methylierte Amine.[1]

Kohlenwasserstoffe. Man unterscheidet die homologe Reihe der gesättigten oder Grenzkohlenwasserstoffe (Paraffine), die der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entsprechen und die Reihen des Äthylens $CH_2=CH_2$, allgemein C_nH_{2n}, des Acetylens $CH\equiv CH$, allgemein C_nH_{2n-2}, usw.

Durch Halogen werden die Paraffine in Halogensubstitutionsprodukte übergeführt, während die ungesättigten Halogen addieren. Von den Halogenalkylen gelangt man dann je nach der Anzahl der an einem Kohlenstoffatom eingetretenen Halogenatome durch Hydrolyse (Verseifung) zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren:

$$CH_3Cl + H_2O = CH_3 \cdot OH + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + CH_2 \cdot (OH)_2 = CH_2O + H_2O$$
$$CHCl_3 + 3H_2O = 3HCl + CH(OH)_3 = HCOOH + H_2O$$

Die Halogenalkyle finden infolge dieser Beziehungen in der synthetischen Chemie eine außerordentliche Verwendung. Im Pflanzenreich treten derartige Verbindungen niemals auf und kommen auch für den intermediären Stoffwechsel als noch ungefaßte Zwischenprodukte wohl nicht in Betracht. Hierin liegt einer der einschneidendsten Unterschiede zwischen der Laboratoriumschemie und den natürlichen Stoffumwandlungen.

Mit Ausnahme des ersten Gliedes, des im Stoffwechsel von Mikroben auftretenden Methans, kommen die niedersten Glieder der aliphatischen Kohlenwasserstoffe im Stoffwechsel der Pflanzen nicht vor. Erst das Heptan C_7H_{16} ist als Bestandteil von Harzen angeführt worden. Verbreitet findet man erst die den Wachsalkoholen nahestehenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, von C_{27} an. Von größter Verbreitung und hohem Interesse ist der stark ungesättigte Kohlenwasserstoff Carotin von noch nicht näher bekannter Konstitution, der ständig das Chlorophyll

---

1) Dissoziationskonstanten von:

Ammoniak	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	Cocain	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$
Methylamin	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	Chinin	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$
Dimethylamin	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	„ 2. Stufe	$3{,}3 \cdot 10^{-10}$
Trimethylamin	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	Caffein	$4{,}1 \cdot 10^{-14}$
Isoamylamin	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	Guanin	$8{,}4 \cdot 10^{-12}$
Putrescin	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	Guanidin	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
Cadaverin	$7{,}3 \cdot 10^{-4}$	Harnstoff	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$
Piperidin	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	Betain	$7{,}6 \cdot 10^{-13}$
Coniin	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	Histidin	$5{,}7 \cdot 10^{-9}$

begleitet. Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Myrcen und Ocimen sind den Terpenkörpern nahe verwandt. Diese selbst sind zum großen Teil ebenfalls und zwar cyklische Kohlenwasserstoffe und als Hauptbestandteile ätherischer Öle sehr verbreitet. Ihnen schließen sich der Kautschuk und verwandte Produkte an. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind nur ganz vereinzelt nachgewiesen worden.

Da die Kohlenwasserstoffe funktionslos sind, können sie nicht zusammengesetzte Verbindungen eingehen. Sie spielen daher auch keine Rolle in den allgemein verbreiteten, jeder Pflanzenzelle eigenen Substanzen. Die große Mehrzahl der Pflanzenstoffe und besonders die verbreiteten Verbindungen, die Baustoffe des Zellplasmas, gehören den mehrwertigen Verbindungen an, was sich schon aus der Natur der ersten nachweisbaren Assimilationsprodukte verstehen läßt. Wesentliche neue Eigenschaften treten bei den mehrwertigen Verbindungen nicht auf, es sei denn, daß durch die innermolekulare Bindung von Funktionen einige neue Verhältnisse geschaffen werden. Wir haben gesagt, daß wir derartige Verbindungen nicht als cyklische bezeichnen wollen, obwohl solche innere Verkettungen zu (leicht wieder lösbaren) Ringen führen.

Verbindungen, die gleichzeitig Säure und Alkohol sind (Oxysäuren), können sich zu inneren Estern zusammenschließen. Man spricht dann von Lactonen. Aminosäuren können sich zu Lactamen cyklisieren. Diese beiden Gruppen sind im Pflanzenreich vertreten, ebenso Anhydride von Dicarbonsäuren. Für die Erleichterung solcher Ringschlüsse ist die Stellung der betreffenden Funktionen wesentlich; sie treten besonders dann ein, wenn Gelegenheit zur Bildung von Fünfringen besteht. Solche nimmt man auch bei den inneren Acetalen an, als welche die Aldehydalkohole der Kohlenhydratgruppe in gewissen Modifikationen anzusprechen sind. So finden wir alle Kombinationen, die bei mehreren Molekülen zu zusammengesetzten Verbindungen führen, auch bei Anhydrisierung und Cyklisation einfacher, aber mehrwertiger Pflanzenstoffe.

Infolge der Wiederholung gleichartiger Funktionen und deren Kombination mit anderen stoßen wir bereits bei den aliphatischen Pflanzenstoffen auf eine große Mannigfaltigkeit der Verbindungen. Der Säurecharakter ist verstärkt bei den Di- und Tricarbonsäuren, Oxydi-, Oxytricarbonsäuren; wir finden ferner Aminodicarbonsäuren, Diaminomonocarbonsäuren, schwefelhaltige Säuren, Säureamide von Aminodicarbonsäuren, Aminoalkohole, Aminopolyalkohole, Aldehydpolyalkohole und Ketonpolyalkohole, Aldehyd- und Ketonsäuren, u. a.

Von Pflanzenstoffen mit gleichartigen Funktionen sind einige Säuren sehr verbreitet, ebenso einige Polyalkohole. Dialdehyde kennen wir unter den Pflanzenstoffen nicht, Diketone werden wir erst bei den fettaromatischen Verbindungen antreffen, da das einfachste der Diketone, das Diacetyl als Produkt sekundärer, künstlicher Zersetzung betrachtet

werden muß. Von den mehrwertigen Alkoholen ist das Glycerin ein allgemein auftretender Pflanzenstoff als Komponente der Fette. Mehrwertige Amine sind nur als Diamine von Interesse, soweit sie als Fäulnisprodukte von Diaminosäuren auftreten. Zu den allgemeinen Zellbestandteilen gehören noch außer den Zuckern (Carbonylpolyalkohole) die verschiedenen Gruppen der die Eiweißkörper aufbauenden Aminosäuren und die in den Lipoiden auftretenden Aminoalkohole.

Nomenklatur. Die Naturstoffe wurden meist nach dem Orte ihres ersten Nachweises benannt, wobei man dem Namen der Pflanze oder des Organs je nach der Art der aufgefundenen Substanz verschiedene Endungen anhing, für stickstoffhaltige z. B. die Endungen -in, oder -inin, -idin. Die zahlreichen Inkonsequenzen und je nach den Sprachen ungleichen Bezeichnungen, die sich besonders bei den künstlichen organischen Verbindungen einstellten, suchte man international zu regeln, was durch den Genfer Kongreß im April 1892 zum Teil auch erreicht wurde. Insofern nur zum Teil, als nicht alle Inkonsequenzen beseitigt wurden, manche Vorschläge auch nicht zur Einbürgerung gelangten. Für die Naturstoffe im speziellen spielt die internationale Nomenklatur eine weniger wichtige Rolle, da sie einmal auf die zusammengesetzten Verbindungen nach unserer Definition überhaupt kaum Rücksicht nimmt, da ferner für die meisten Pflanzenstoffe alte Trivialnamen eine genügende Verständigung ermöglichen und diese daher beibehalten wurden. Auch für neu aufgefundene Verbindungen sind solche Namen zweckmäßig. Die Anzahl der Isomeren ist ja auch, wie wir wissen, unter den Naturstoffen viel geringer, so daß besondere Kennzeichnungen weniger nötig sind. Wo sie wünschenswert sind, ist auf sie im folgenden Rücksicht genommen, worüber bei den einzelnen Kapiteln Näheres einzusehen ist. Die internationale Nomenklatur bezieht sich nur auf Verbindungen mit genau bekannter Konstitution und da diese bei vielen Pflanzenstoffen auch heute noch nicht genügend erforscht ist, so kann sie auf solche gar nicht ausgedehnt werden. Bei anderen ist sie erst zu einer Zeit bekannt geworden, in welcher der Trivialname sich längst eingebürgert hatte. Die internationale Nomenklatur führt übrigens mitunter zu wahren Wortungeheuern. Viele biochemisch interessante, zusammengesetzte Verbindungen, die auch bei Benutzung der Trivialnamen schon schwer zu benennen sind, würden zu ganz unmöglichen Wortgebilden führen, wollte man sie mit ihren Komponenten streng wissenschaftlich bezeichnen. Man denke nur an die aus verschiedenen Aminosäuren aufgebauten mehrgliederigen Polypeptide.

Ein weiterer Nachteil der internationalen Nomenklatur für pflanzenchemische Zwecke liegt in dem Umstand, daß sie sich stets auf die Stammsubstanzen, nämlich die Kohlenwasserstoffe oder jene cyklischen Stoffe von der Art des Pyridins, Pyrrols, Chinolins usw. bezieht und

dadurch nicht die natürlichen, sondern nur die systematischen Beziehungen zum Ausdruck kommen. Auch aus diesem Grunde ist es wünschenswert, daß man z. B. jenes allgemein verbreitete Eiweißspaltungsprodukt, mit dem kurzen Phantasienamen Alanin bezeichnet und nicht als α-Aminopropionsäure, da es genetisch doch wohl nicht von der Propionsäure sich ableitet, vielmehr die der Milchsäure entsprechende Ammoniakverbindung darstellt, wie die Milchsäure ihrerseits in ihren Beziehungen zu den Kohlenhydraten eher als Muttersubstanz, denn als Derivat der biochemisch wenig hervortretenden Propionsäure zu betrachten ist. So hat die Aminoessigsäure wenig biochemische Verwandtschaft mit der Essigsäure. Ihr Trivialname Glykokoll erinnert an ihre Auffindung im Tierkörper (Leim). Daß gerade einige der biochemisch wichtigsten Stoffe ihrem Namen nach Produkte des Tierkörpers allein zu sein scheinen, müssen wir schon mit in den Kauf nehmen. Nicht wenige solcher allgemein verbreiteter Verbindungen tragen dafür wieder dem Pflanzenreich entnommene Namen (Asparaginsäure, Palmitinsäure, Traubenzucker usw.).

Von pflanzenchemischem Interesse sind die folgenden der Genfer Bestimmungen: Die Kohlenwasserstoffe erhalten, sofern sie gesättigt sind, die Endsilbe -an, die ungesättigten die Endsilbe -en, z. B. Methan, Myrcen, Limonen. Die Alkohole und Phenole sind durch die Endsilbe -ol charakterisiert, z. B. Methanol (Methylalkohol), Geraniol, Phytol; die Aldehyde durch die Endsilbe -al (Äthanal für Acetaldehyd, Citral), die Ketone durch die Endsilbe -on (Aceton, Methylheptenon, Chinon, Carvon früher Carvol genannt). Die Säuren werden stets als solche bezeichnet, erhalten also keine besondere Endsilbe. Lactone werden mit der Endung -olid versehen [aus Alkoh(ol) -Säureanhydr(id)], doch wird diese Bezeichnung wenig benützt. Auch der Vorschlag, statt Amidoverbindungen Aminoverbindungen zu sagen, wird nicht immer eingehalten, wodurch besonders in der Fütterungslehre immer wieder Unklarheiten auftreten. Als Amide sollten in der Tat stets nur Säureamide bezeichnet werden und der Ausdruck Amidosäuren und Amidoverbindungen ist als leicht irreführend zu streichen.

Eine ganze Anzahl von Verbindungen wird heute noch, wenigstens in der deutschen Sprache, mit Endungen, die diesen Regeln zuwiderlaufen, benannt. So sind Benzol und Cymol Kohlenwasserstoffe, ebenso Naphtalin und Carotin, wie überhaupt die Endsilbe -in, die eigentlich für stärker ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe vorgesehen war, allen möglichen Verbindungsgruppen, nicht nur stickstoffhaltigen, gegeben wird: Pyridin, Morphin, Sterin, Saponin, Vanillin, Invertin, usw. Der auch natürlich vorkommende normale Heptylaldehyd oder Önanthaldehyd wird gewöhnlich als Önanthol bezeichnet. Dagegen wird jetzt die Benennung der mehrwertigen Alkohole und der Aldehydalkohole (Kohlen-

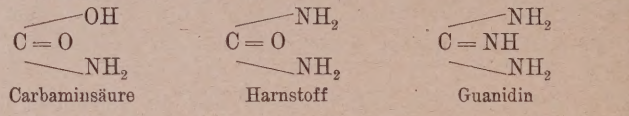
hydrate) allgemein eingehalten; erstere erhalten die Endsilbe -it, wie Mannit, Inosit; letztere die Endsilbe -ose, wie Glucose, Saccharose, Cellulose.

Verbindungen von pflanzenchemischem Interesse der Ordnungen C_1—C_3.

Die Verbindungen werden mit absteigender Oxydationsstufe angeführt, von den Derivaten der Kohlensäure bis zu den einwertigen Alkoholen und deren Abkömmlingen. Den wenigsten Oxydationsstufen entsprechen faßbare Oxyde.[1]

Kohlensäurederivate.

Wenn wir von den cyklischen Purinverbindungen absehen, die auch nicht reine Kohlensäurederivate darstellen, so kommen hier die folgenden Verbindungen in Betracht:

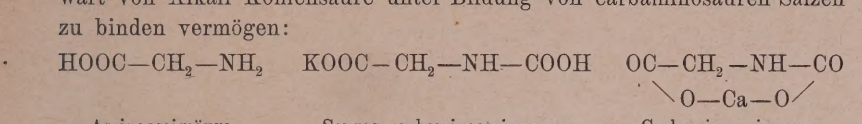


Von diesen Verbindungen sind Carbaminsäure und Cyansäure bzw. deren Salze bisher noch nicht im Pflanzenreich aufgefunden worden. Die Sulfocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure kommt wahrscheinlich in Senfsamen als Salz des Sinapins, ferner im Öl der Speisezwiebel (Kooper 1910) vor. Als partielle Kohlensäurederivate erscheinen auch die Senföle (s. S. 77), die den Rest =C=S enthalten und bei der Hydrolyse CO_2 bzw. CS_2 liefern. Der Schwefelkohlenstoff selbst wird in wechselnden Mengen im gewöhnlichen Senföl gefunden, offenbar hier erst sekundär entstanden. Went fand 1896 CS_2 im javanischen Hutpilz Schizophyllum lobatum.

Carbaminsäure ist im freien Zustande nicht beständig, wohl aber in Form von Salzen und Estern (Urethane). Einfachste Derivate (Salze) der Carbaminsäure sind im Harn angegeben worden. Wahrscheinlich sind Carbamate Vorstufen des Harnstoffs im Tierkörper. Bei der Kohlensäureassimilation entsteht wahrscheinlich erst eine Kohlensäureverbindung, in der Art, daß eine organische Substanz des Blattes Kohlensäure addiert und „dadurch die Einführung der Kohlensäure in die photosynthetische Reaktion gefördert“ wird (Willstätter). Unter der sehr großen Zahl

1) Außer CO_2 und CO sind seit einiger Zeit auch die Oxyde C_3O_2 und $C_{12}O_9$ bekannt. C_3O_2 oder Kohlensuboxyd (Diketen, O=C=C=C=O) entsteht durch Wasserentzug aus Malonsäure (Diels 1908); die Verbindung $C_{12}O_9$, die je 50 % C und 50 % O enthält, kann durch Anhydrisierung von Mellitsäure gewonnen werden (H. Meyer und Steiner 1913).

der hierfür in Betracht kommenden Blattsubstanzen verdienen in erster Linie die Aminosäuren Beachtung, die nach Siegfried (1905) bei Gegenwart von Alkali Kohlensäure unter Bildung von carbaminosauren Salzen zu binden vermögen:



Aminoessigsäure (Glykokoll)	Saures carbaminoessigsaures Kalium	Carbaminoessigsaures Calcium

Einen Urethanrest weisen Alkaloide der Calabarbohne auf.

Harnstoff, Carbamid, CH_4N_2O, $[CO \cdot (NH_2)_2]$, Diamid der Kohlensäure; im Harn schon 1773 von Rouelle nachgewiesen. Galt lange ausschließlich als ein Produkt des tierischen Stoffwechsels. „Synthese" von Wöhler (1828) s. S. 39.

Seitdem man wußte, daß Harnstoffderivate, wie Arginin, die Nucleinbasen, allgemein verbreitete Pflanzenstoffe seien, konnte sein Auftreten im Pflanzenreich nicht überraschen. Das Imid des Harnstoffs, das Guanidin, war schon 1892 von E. Schulze in Wickensamen aufgefunden worden. Im Jahre 1903 fanden Bamberger und Landsiedel Harnstoff in höheren Pilzen, Lycoperdon bovista und L. gemmatum, in beträchtlichen Mengen (bis 3,5 % der Trockensubstanz); Goris und Mascré (1908) in Tricholoma Georgii, Psalliota campestris (bis 4,3 %).[1] Fosse[2] fand Harnstoff in den Mycelien der Schimmelpilze Aspergillus niger und Penicillium glaucum. In höheren Pflanzen dürfte er zuerst von Weyland[3] mikrochemisch nachgewiesen worden sein, und zwar in Orchideen, in welchen er aus dem Mycorrhicapilz in die Wirtspflanze gelangt. Nach Fosse findet er sich im Safte der Blätter von Cichorium endivia, Cucurbita maxima, Cucumis melo, Brassica oleracea, Daucus carota, Solanum tuberosum u. a.; ferner in keimendem Weizen, Gerste, Mais, Klee, Erbsen, Bohnen; im ruhenden Samen von Erbsen, Weizen und Mais.

Die von Drechsel beobachtete Bildung von Harnstoff bei der Hydrolyse von Eiweiß mit Alkalien beruht, wie E. Schulze zeigen konnte, auf dem Vorhandensein von Arginin, welches sowohl mit Alkalien als auch enzymatisch in Harnstoff und Ornithin zerlegt werden kann. Das Arginin ist auch die Ursache der Harnstoff- und Guanidinbildung bei der Oxydation von Eiweißstoffen. Harnstoff entsteht auch bei der Oxydation des Xanthins und Guanins, der Kohlenhydrate bei Gegenwart von Ammoniak (Fosse 1912).

---

1) Später fanden Goris und Mascré (Compt. rend. de l'Acad. **153**. 1082, 1911) Harnstoff nur in wildwachsenden Champignons und nicht in Lycoperdonarten.

2) Fosse, Compt. rend. de l'Acad. **155**. 851 (1912) — **156**. 263. 567 (1913).

3) Weyland, Jahrb. wiss. Bot. **51**. 1 (1912).

Harnstoff bildet lange rhombische Prismen oder Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. F. 132°. Schmeckt kühlend. Bei der Spaltung durch Säuren entsteht CO_2 und $2\,NH_3$, mit salpetriger Säure glatt CO_2, H_2O und N_2. Schwache einsäurige Base.

Guanidin, Imidoharnstoff, CH_5N_3, $[NH{=}C(NH_2)_2]$[1] von Strecker 1861 durch Oxydation von Guanin zuerst erhalten. Außer in Wicken auch in der Zuckerrübe gefunden (v. Lippmann 1896). Starke Base, kristallisiert, zerfließlich; nimmt aus der Luft Kohlensäure auf; in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Guanidinderivate sind Guanin und Arginin. Ein in Galega officinalis aufgefundenes Alkaloid, Galegin, dürfte ebenfalls hierher gehören (s. Pyrrolverbindungen). Methylguanidinderivate sind ferner Kreatin und Kreatinin. Ersteres (Methylguanidinessigsäure) ist bisher nur im Tierreich aufgefunden worden, sein Anhydrid, Kreatinin, auch in Pflanzen (Sullivan 1911); s. Imidazolverbindungen.

Der nach CO_2 nächst niederen Oxydationsstufe C_2O_3, die als solche nicht faßbar ist, entspricht einzig die

Oxalsäure, acidum oxalicum, Sauerkleesäure, $C_2O_4H_2$, [COOH—COOH], von Scheele 1776 durch Oxydation von Zucker dargestellt, 1779 von Wiegleb aus dem Sauerkleesalz C_2O_4HK isoliert. Man findet sie sowohl frei als in sauren und in löslichen wie unlöslichen normalen Salzen (Oxalaten) vor. Frei wurde sie angegeben für die Trichome von Cicer arietinum, die männlichen Kätzchen von Juglans regia, Boletusarten. Das „Kleesalz“ des Handels ist ein Gemisch des sauren Kaliumsalzes mit dem übersauren der Formel: $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + H_2O$. Dieses übersaure Salz wurde auch im Mycelium von Hypha bombycina gefunden. Die Alkalisalze sind im Zellsaft gelöst. Natriumoxalat findet man bei Salsola und Salicornia, saures Kaliumoxalat in Oxalis-, Rumexarten, Rheum; es bedingt hauptsächlich den sauren Geschmack dieser Gewächse. Besonders häufig stößt man auf die Kristalle des unlöslichen Calciumoxalats; kein anderes Salz findet man gleich häufig ausgeschieden. Nur wenigen Familien fehlt diese Verbindung, wie Cyperaceen, Lemnaceen, Najadaceen, Orobranchaceen, Rhinanthoiden (Kohl); es fehlt bei Moosen, tritt hingegen bei Flechten oft in sehr großen Mengen auf, oft bis zu 50%, ja 60% und mehr. Solche Flechten hinterlassen beim Absterben ganze Krusten des Salzes. Auch Algen und Pilze führen oxalsauren Kalk. Raphiden, das sind Gruppen nadelförmiger Kristalle, die von einer Schleimhülle umgeben sind, treten bei Monocotylen und bei Fettpflanzen häufig auf. Gräser sind arm an Oxalat, sehr reich Cactaceen. Die Oxalatkristalle treten meist in älteren Organen

1) Über andere Formulierungen des Guanidins s. Krall, Journ. Chem. Soc. **107**. 1396 (1915).

auf, in älteren Blättern, im Holz, Rinden. Je nach der Form, in der die Kristalle auftreten, unterscheidet man außer Raphiden auch Einzelkristalle, besonders große im Irisrhizom, kugelige Drusen, Kristallsand. Magnesiumoxalat in Paniceen, Piper nigrum.

Oxalsäure kristallisiert mit 2 Mol. H_2O in feinen, durchsichtigen Prismen, die an der Luft verwittern, sich in Wasser und Alkohol leicht, auch in Äther ganz gut (1 : 80) lösen und sehr sauer schmecken. F. 101°, wasserfrei 189° unter teilweiser Zersetzung in $HCOOH + CO_2$, bzw. $CO_2 + CO + H_2O$; teilweise sublimiert sie unzersetzt. Oxalsäure entsteht auch durch die sogenannte „Oxalsäuregärung" aus Kohlenhydraten durch Aspergillus niger, Hefearten und andere Organismen. Auch aus organischen Säuren, Alkoholen; aus Aminosäuren kann Ammonoxalat gebildet werden. Künstlich wird sie erhalten durch Oxydation von Zucker, Stärke, Holz mit Salpetersäure oder durch Schmelzen von Cellulose mit Kali.

Einer nächst niederen Oxydationsstufe (C_3O_4) gehört die

Mesoxalsäure, $C_3H_2O_5 \cdot H_2O$ oder $C_3H_4O_6$ bzw. $COOH \cdot CO \cdot COOH$ oder $COOH \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$ an. Von Euler und Bolin (1909) im Safte von Medicago sativa zuerst gefunden, von E. O. v. Lippmann (1913) in zuckerhaltigen Restsirupen der Zuckerfabrikation. Kann als Dioxymalonsäure aufgefaßt werden. Mit nascierendem Wasserstoff geht sie in die Tartronsäure oder Oxymalonsäure, $C_3H_4O_5$, $[COOH \cdot CHOH \cdot COOH]$, über. Neben der vorigen von v. Lippmann nachgewiesen. Mesoxalsäure bildet zerfließliche Nadeln, F. 115°; Tartronsäure große Prismen mit $^1/_2 H_2O$.

Auf gleicher Reduktionsstufe mit der Tartronsäure, als Verbindungen mit einem einzigen Kohlenstoffatom aber der Kohlensäure viel näher stehend, sind Ameisensäure und Blausäure, Derivate des Kohlenoxyds, als Pflanzensäuren nicht nur wegen ihrer Verbreitung von Interesse, sondern auch wegen der ihnen als Zwischenprodukten der Kohlensäure- und Nitratverarbeitung bisweilen zugeschriebenen Rolle.

Ameisensäure, $H \cdot COOH$, Acidum formicicum, benannt nach ihrem Vorkommen im Sekret der Ameisen (Formicidae), daher auch die Bezeichnungen Formaldehyd für den ihr entsprechenden Aldehyd, Formylverbindungen für ihre zusammengesetzten Verbindungen. Beschrieben zuerst von Brunfels, dann von Bauhin, John Ray (1670). Von der Essigsäure erst 1749 von Marggraf unterschieden. Künstlich erhalten wurde sie 1774 von Scheele durch Oxydation von Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure. Döbereiner erkannte 1822 die Identität der künstlichen und der natürlichen Säure. Im Pflanzenreiche sehr verbreitet; bei Wehmer (Die Pflanzenstoffe, 1910) werden 79 Fundorte bezeichnet. Zuerst von Aschoff im Holz und den Nadeln von Pinus abies gefunden. v. Gorup-Besanez wies sie in den Brennesseln nach. Die Ameisensäure dürfte aber nicht oder nicht allein, wie angenommen

wurde, die Wirkung der Brennesselhaare verursachen. Ameisensäure wurde erhalten aus Gras, Blättern (neue Angaben besonders bei Curtius und Franzen). In zahlreichen Früchten, wie Weintrauben, unreifen Wacholderbeeren, Sapindus saponaria, Tamarindus, Ceratonia, Gingko, Arctostaphylus; im Saft von Sorghum saccharatum. Sie fehlt nach Stoklasa und Ernest (1909) im Wurzelsekret; auf Grund mikrochemischer Reaktionen war ihr Auftreten in Wurzelspitzen mehrfach angegeben worden. Die Ameisensäure entsteht leicht bei der Einwirkung von Säuren auf Kohlenhydrate; es ist daher fraglich, ob in allen Fällen der Beweis des primären Vorkommens erbracht ist. Als Zwischenprodukt der Kohlensäureverarbeitung, als welches sie vielfach betrachtet wurde, müßte sie von allgemeiner Verbreitung sein. Sichergestellt ist ihr Auftreten als Stoffwechselprodukt im Tierkörper und als Nebenprodukt gewisser Gärungen (alkoholische, Buttersäuregärung). Sie wird selbst durch das Bacterium formicicum zu Kohlendioxyd und Wasserstoff vergoren. Tritt z. B. unter den Fäulnisprodukten der Glutaminsäure auf. Bei höher organisierten Pilzen sollen das Plasmodium von Fuligo und Mutterkorn Ameisensäure enthalten.

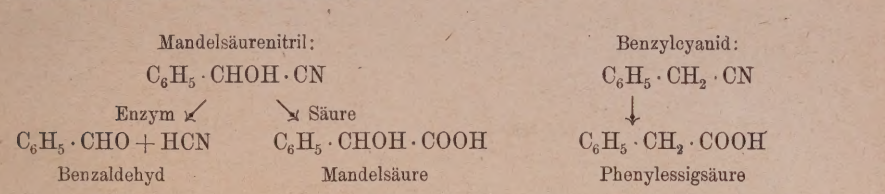
Während eine Reihe von Acetylverbindungen, Ester und Säureamide der Essigsäure bekannt sind, wurden einfache Formylverbindungen, welche den Rest —O—COH oder —NH—COH aufweisen, noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Doch ist das Auftreten derartiger Verbindungen wahrscheinlich, es ist nur schwer zu entscheiden, ob in den Fällen, in welchen Ameisensäure beim hydrolytischen Abbau auftritt, dies nicht durch tiefergehende Zersetzungen bedingt ist. So wurde Ameisensäure bei der Zerlegung des Lykoperdins angegeben, bei der Hydrolyse der Glukosids Ononin, bei der Hydrolyse des Holzes. Sie beteiligt sich nicht am Aufbau der Fette (Glyceride), ist aber in ranzig gewordenen Fetten nachzuweisen.

Die Ameisensäure bildet eine farblose, schwach rauchende, stark saure und ätzende Flüssigkeit, die bei 7° erstarrt und bei 8—9° wieder schmilzt, bei 101° siedet. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wirkt antiseptisch und gärunghemmend.

Formamid, $H \cdot CONH_2$, das Amid der Ameisensäure, ist kein nachgewiesener Pflanzenstoff; wurde als hypothetisches Zwischenprodukt der Nitratreduktion in Betracht gezogen. Mit P_2O_5 entsteht unter Wasserverlust Blausäure. Unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen wird es aus CO_2 und NH_3 gebildet. Es bildet sich auch bei der Oxydation gewisser Pflanzenstoffe, wie Äpfelsäure und Aminosäuren mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung.

Blausäure, Cyanwasserstoffsäure, HCN, von Scheele 1782 zuerst dargestellt, aus Pflanzen 1803 von Vauquelin erstmals gewonnen. Der

Name stammt von der Gewinnung aus dem Berlinerblau, dem bekannten Farbstoff, der ein komplexes Eisensalz der (Ferro-)Cyanwasserstoffsäure darstellt. Berlinerblau selbst ist von Schröter (1893) in Ravenala madagascariensis angegeben worden. Der Samenmantel dieser Pflanze ist stark eisenhaltig und sein blauer Farbstoff verhält sich gegen Reagentien wie Berlinerblau. Ein sonstiges Vorkommen von Cyaniden ist nicht bekannt. Die Blausäure ist übrigens so wenig elektrolytisch dissoziiert, also so schwach, daß die Lösungen der Alkalisalze sich wie Lösungen von Alkalihydroxyd und freier Säure verhalten und nach Blausäure riechen. Die Cyanwasserstoffsäure kommt wohl als freie Säure vor, hauptsächlich aber in Form von Nitrilglukosiden, die bei der enzymatischen Hydrolyse HCN in Freiheit setzen. Als Zwischenprodukte des Abbaues oder Aufbaues sind die Nitrile oder Cyanhydrine zu betrachten, von denen das Mandelsäurenitril auch natürlich auftreten soll; weitere Nitrile treten neben den ihnen entsprechenden Senfölen auf. Während aber die Cyanhydrine oder Oxynitrile sich von Aldehyden oder Ketonen durch Blausäureaddition ableiten und dementsprechend wieder in die Ausgangsmaterialien zerlegt werden können, führt die Verseifung der Senfölnitrile nur zu Carbonsäuren.



Die Blausäure entstammt somit, soweit bekannt, nur dem Stoffwechsel der schwefelfreien Nitrilglukoside, von denen das Amygdalin das weitaus bekannteste ist. Da solche Glukoside in mehreren Hunderten Pflanzen nachgewiesen sind, kann die Blausäure als eine recht verbreitete Verbindung angesehen werden. Es ist aber zu beachten, daß sie sich leicht nachweisen läßt, oft durch ihren Geruch ohne besondere Untersuchung sich zu erkennen gibt. Auf der anderen Seite ist festgestellt, daß in vielen Pflanzen gebundene oder freie Säure sicher fehlt. Es kann daher die Blausäure nicht zu den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen gerechnet werden und damit fällt auch die Berechtigung weg, die Blausäure als ein normales Zwischenprodukt der Eiweißbildung zu proklamieren. Ihre Verbreitung ist vielleicht nicht größer als die manches anderen für gewisse Pflanzen spezifischen Stoffes, der seine Anwesenheit weniger leicht verrät.

Frei Blausäure ist angegeben für Pangium edule, P. ceramense, Prunus javanica, Hydnocarpus alpina, H. venenosa. Ein einzelner Baum von Pangium edule enthält nach Greshoff ca. 350 g HCN. Näheres s.

bei Glukosiden. Auch in höheren Pilzen ist Blausäure nachgewiesen (Champignon).[1]

Blausäure ist eine farblose, bei 26° siedende Flüssigkeit, die bei —15° erstarrt. Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Brennt mit violetter Flamme. Eines der furchtbarsten Gifte. Sie ist nur in reinster Form oder in Gegenwart verdünnter Säuren beständig. Konzentrierte Salzsäure bildet Formamid, bei weiterer Hydrolyse Ameisensäure:

$$HCN + H_2O = HCONH_2 \qquad HCONH_2 + H_2O = HCOOH + NH_3.$$

Glyoxalsäure oder Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$, [COH · COOH oder $CH(OH)_2 \cdot COOH$], ist mehrfach nachgewiesen worden; in unreifen Trauben (Brunner und Chuard 1886), in Stachelbeeren, in der Cornellkirsche, in der Zuckerrübe; kommt wahrscheinlich auch in Moosbeeren und in etiolierten Keimpflanzen von Hanf vor. Sie ist wiederholt als eines der Zwischenprodukte der Kohlensäureassimilation angesprochen worden. Eine Reihe von Reaktionen, bei denen sie aus anderen Pflanzenstoffen entsteht, ist von biochemischem Interesse; sie sprechen aber für ihre Rolle als Abbauprodukt (Dakin, Oxydation von Traubenzucker, Pepton mit H_2O_2 und $FeSO_4$, Benrath, Oxydation mit Eisensalzen am Licht, usw.). Mit Kalilauge gekocht, verwandelt sie sich in je ein Molekül Glykolsäure und Oxalsäure (Cannizzarosche Reaktion):

$$2\begin{matrix}COH\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2OH\\|\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$$

Glyoxalsäure bildet einen schwer kristallisierenden Sirup; mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Säure wie die meisten Salze enthalten ein Molekül H_2O, daher die Hydratformel vorzuziehen ist. Ein Diureïd (Harnstoffverbindung) der Glyoxalsäure ist das Allantoin (s. d.).

Malonsäure, $C_3H_4O_4$, [$COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$]. Im Safte der Zuckerrübe (v. Lippmann 1881); soll auch als Hauptbestandteil der Säuren gewisser Erdbeerarten vorkommen. Sie hat ihren Namen (acide malonique) von der Bildung aus Äpfelsäure (acide malique) bei der Oxydation mit Chromsäure erhalten (Dessaignes 1858). Sie entsteht auch beim Erhitzen des Anthocyans der rotblühenden Salviaarten (Salvianin, Willstätter u. Bolton 1916) mit Salzsäure. Beim Erhitzen zerfällt sie in Essigsäure und Kohlensäure. Blättchen. F. 134°.

Glykolsäure, $C_2H_4O_3$, [$CH_2OH \cdot COOH$], im Zuckerrohr, in der Zuckerrübe, in Blättern des wilden Weins, in unreifen Weinbeeren, unter den Oxysäuren der Laccase von Medicago sativa. Auch dieser Säure wird neuerdings allgemeine Bedeutung zugeschrieben. In Wasser

1) Offner, Bull. Soc. Mycolog. **37**. 342 (1911). — Über blausäureliefernde Pflanzen s. Greshoff, Arch. d. Pharm. **244**. 397. 665 (1906). — Van Itallie, ebd. **248**. 251 (1910). — Mirande, Compt. rend. de l'Acad. **155**. 783. 925 (1912).

sehr leicht lösliche aber luftbeständige Nadeln oder Blätter. F. 80°. Auch in Alkohol und Äther löslich. Von der Glykolsäure leiten sich wichtige Aminoderivate ab:

Glykokoll, Glycin, Aminoessigsäure, $C_2H_5NO_2$, $[CH_2(NH_2)\cdot COOH]$, entdeckt von Braconnot 1820 bei der hydrolytischen Spaltung von Leim. Es ist das einfachste primäre Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe und das einzige optisch inaktive (kein asymmetrisches C-Atom). Reich an Glykokoll sind die tierischen Proteide vom Typus des Seidenfibroins und des Leims. Die Pflanzenproteine sind, soweit untersucht, als sehr arm an dieser Aminosäure gefunden worden. Einzelnen, wie den Gliadinen, Hordein, Weizengliadin, Zein, fehlt es gänzlich, ebenso dem tierischen Casein. Frei ist es in Pflanzen erst ein einziges Mal (Zuckerrohr, Shorey 1897) nachgewiesen worden.

Glykokoll bildet große, in Wasser leicht lösliche Säulen von süßem Geschmack.

Sarkosin oder N-Methylglykokoll ist bemerkenswert als Abbauprodukt des Kreatinins. Kommt nicht natürlich vor. Dagegen ist von großer Verbreitung das

Betain, Glykokollbetain, Lycin, Oxyneurin, $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$, $\begin{matrix} CH_2\cdot N(CH_3)_3 \\ | \quad | \\ C{=}O \; O \end{matrix}$, im Jahre 1863 zuerst nachgewiesen worden in Lycium barbarum (Husemann und Marmé, Lycin), wurde bekannter und auch von Interesse für die Rübenzuckerfabrikation seit der Entdeckung seines Vorkommens in der Zuckerrübe (Scheibler 1866). Es ist in zahlreichen Pflanzen verschiedener Familien nachgewiesen worden, in den verschiedensten Organen derselben, auch bei Pilzen (Mutterkorn, Champignon, Fliegenpilz). Es fehlt aber bei vielen, wahrscheinlich den meisten Pflanzen und ist also nicht von allgemeiner Verbreitung, tritt auch nicht in gebundener Form auf, wie wiederholt behauptet wurde. Daß es das Cholin in Phosphatiden vertreten könne, ist nicht anzunehmen (Trier 1913).

Betain bildet in Wasser und Alkokol sehr leicht lösliche Kristalle von süßem Geschmack und neutraler Reaktion; ohne physiologische Wirkung. Das Kristallwasser geht beim Erwärmen auf 100° weg. Der wasserfreien Verbindung gibt man die Formel eines Anhydrides (s. oben), die wasserhaltige Verbindung wird als Trimethylammoniumhydroxyd der Glykolsäure (bzw. Essigsäure) formuliert: $COOH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot(OH)$. Die Bezeichnung „Betain“ von dem Vorkommen in Beta vulgaris wurde auf alle Verbindungen übertragen, in denen man derartige Anhydridbildungen zwischen Carboxyl- und Ammoniumgruppe annimmt. Solche Verbindungen sind neuerdings vielfach im Pflanzenreich angetroffen worden.

Glyoxal, $C_2H_2O_2$, $[CHO\cdot CHO]$, der einfachste Dialdehyd, ist kein nachgewiesener Pflanzenstoff, aber von einigem biologischen Interesse.

Es wird in mehreren polymeren Formen erhalten, die bei Destillation in die in gelben Prismen kristallisierende monomolekulare Form übergehen. F. 15°, Kp. 51°. In flüssiger oder gasförmiger Form smaragdgrün. Polymerisiert zu einer weißen Masse. Mit Alkali entsteht in monomolekularer Cannizzaroscher Reaktion Glykolsäure:

$$\begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Mit Ammoniak findet unter teilweiser Spaltung in Formaldehyd und Ameisensäure die Bildung des sogenannten Glyoxalins statt, der Stammsubstanz gewisser Pflanzenstoffe, s. Glyoxalin- oder Imidazolverbindungen.

Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$, $[CH_3 \cdot CO \cdot COOH]$, ist natürlich noch nicht aufgefunden worden, ist aber nach neueren Untersuchungen als Zwischenprodukt enzymatischer Spaltungen, wie der alkoholischen Gärung zu betrachten. Ihren Namen erhielt sie von der Bildung bei der Destillation der Traubensäure. Sie ist auch bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen erhalten worden und stammt hier offenbar von der weiteren Umwandlung der Propionsäurederivate (Alanin, Serin, Cystin). Sie entsteht aus Milchsäure durch Oxydation mit Permanganat oder durch photochemische Zersetzung derselben (neben Acetaldehyd). Durch das Carboxylase genannte Enzym (Neuberg), welches nicht nur in Hefen, sondern auch in Samen höherer Pflanzen angetroffen wurde (Zaleski und Marx 1912), wird sie in Acetaldehyd und Kohlensäure gespalten. Falls sie sich in der Pflanze bilden würde, könnte sie sich daher kaum anhäufen. Die freie Säure wirkt übrigens, wie Schreiner und Shorey für Weizensämlinge zeigten (1908), stark giftig. Sie bildet eine bei 165—170° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit von fleischextraktähnlichem Geruch.

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, $[CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH]$, ebenfalls auch noch nicht natürlich aufgefunden, aber auch schwer nachzuweisen. Es sei darauf hingewiesen, daß ja auch das Glycerin bisher nur als Gärungsprodukt, nicht aber im freien Zustand als Bestandteil pflanzlicher Extrakte nachgewiesen ist. Glycerinsäure bildet eine sirupöse Flüssigkeit. Ihr Aminoderivat ist das

Serin, β-Oxy-α-Aminopropionsäure, $C_3H_7NO_3$, $[CH_2OH \cdot CHNH_2 \cdot COOH]$, ein wahrscheinlich allgemein vorhandener Baustein der Eiweißstoffe. In freier Form in Pflanzen noch nicht nachgewiesen; ist auch schwierig zu isolieren. Die Ausbeutebestimmungen bei Eiweißhydrolysen erlauben nur ein angenähertes Bild der tatsächlich vorhandenen Mengen zu geben. Die natürliche l-Form bildet Prismen, die sich in Wasser leicht lösen, süß schmecken, aber weniger als die d-Form; linksdrehend, in saurer Lösung rechtsdrehend.

Cystin, α-Diamino-β-disulfodimilchsäure, $C_6H_{12}N_2O_4S_2$, entdeckt in Blasensteinen 1810 von Wollaston, seit 1890 als Spaltungsprodukt von Eiweißstoffen erkannt. Besonders reichlich in den tierischen Keratinen auftretend. Im freien Zustand in Pflanzenextrakten noch nicht nachgewiesen, dagegen wiederholt bei der Hydrolyse von pflanzlichen Proteinen; im Eiweiß der Kartoffelknolle z. B. zu 4,4%, reichlich im Eiweiß des Milchsafts des javanischen Giftbaums (Antiaris toxicara). Farblose Tafeln, in Wasser und Alkohol kaum löslich, löslich in Alkalien und starken Säuren. Linksdrehend. Bei der Reduktion entsteht leicht das Cystein, α-Amino-β-sulfo-milchsäure, $CH_2 \cdot SH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, das schwefelhaltige Analogon des Serins. Es tritt als sekundäres Abbauprodukt auch bei Eiweißhydrolysen auf.

$$\begin{array}{ll} CH_2-S-S-CH_2 & \\ | & | \\ CH \cdot NH_2 & CH \cdot NH_2 \\ | & | \\ COOH & COOH \end{array}$$

Milchsäuren, $C_3H_6O_3$. Nur die α-Verbindungen, α-Oxypropionsäuren oder Äthylidenmilchsäuren treten natürlich auf.

d, l-Milchsäure, racemische Äthylidenmilchsäure, gewöhnliche Gärungsmilchsäure (Strukturformel s. S. 59). Entdeckt 1780 von Scheele. Nachgewiesen im Opium, Sauerkraut, in sauren Gurken (Gärprodukt!), Tamarinden, Tausendgüldenkraut; im Mutterkorn, Schwarzmorchel; im Braunheu.[1] Sie ist das Produkt der „Milchsäuregärung" vieler Kohlenhydrate (Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Dextrin, Stärke), von Glycerin, Mannit usw. Sie ist offenbar ein wichtiges Stoffwechselprodukt, ist aber nicht, wie nach den Untersuchungen von Buchner und Meisenheimer (1906) einige Zeit angenommen wurde, das vielgesuchte Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung; sie entsteht nicht bei bakterienfreier Gärung durch lebende Hefe (Pasteur 1858), wird auch nicht vergoren oder nur äußerst langsam. Wie Oppenheimer (1914) aber zeigen konnte, tritt sie als Nebenprodukt auf bei Vergärung von Zucker durch Hefemacerationssaft (zellfreie Gärung); ebenso bei alten, in der Gärkraft geschädigten Hefen. Sehr zerfließlich. F. 18°.

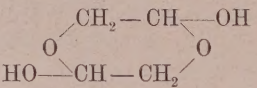
Die d- oder Fleisch-Milchsäure tritt auch als Nebenprodukt mancher Gärungen (z. B. Buttersäuregärung) auf.

Alanin, α-Aminopropionsäure, $C_3H_7NO_2$, $[CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH]$, 1875 entdeckt unter den Eiweißspaltungsprodukten (Schützenberger und Bourgeois). Freies Alanin ist bei höheren Pilzen nachgewiesen worden, so bei Cortinellus shiitake und bei Boletus edulis, in welchem letzteren Reuter (1912) racemisches Alanin als Hauptbestandteil der freien Aminosäuren fand. In pflanzlichen Proteinen tritt es ständig, meist in untergeordneten Mengen auf. Im Zein des Mais zu 10%. In Wasser leicht lösliche Kristalle von süßem Geschmack; rechtsdrehend.

1) Auch das milchsaure Kali des Blutungssaftes der Weinreben dürfte erst sekundär als Gärprodukt auftreten.

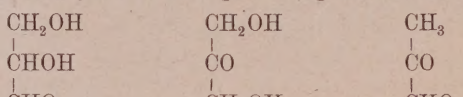
β-Alanin, $CH_2NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist ein sekundäres Abbauprodukt von Proteinen und entsteht durch Fäulnis von Asparaginsäure.

Glycolaldehyd, Glycolose, $C_2H_4O_2$, $[CH_2OH \cdot CHO]$, der einfachste Oxyaldehyd (Aldehydalkohol), wird auch bisweilen als einfachster „Zucker" bezeichnet, während andere nur mehrwertige (Aldehyd-)Alkohole so bezeichnen wollen. Nicht natürlich nachgewiesen, leicht veränderlich. Von pflanzenchemischem Interesse als erstes Kondensationsprodukt von Formaldehyd (mittels Calciumcarbonat). F. 96°. Schmeckt süß, reduziert Fehlingsche Lösung. Die frisch bereitete Lösung ist bimer und dürfte die folgende Konstitution haben:



Als ein Derivat des Glycolaldehyds, nämlich als Trimethylammoniumacetaldehydhydrat, $CH(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot N\overset{(CH_3)_3}{\underset{OH}{\equiv}}$ ist lange Zeit das Muscarin, das giftige Prinzip des Fliegenpilzes angesehen worden. Das durch Oxydation von Cholin mit Salpetersäure erhaltene „Muscarin" ist indessen, wie Ewins (1914) gezeigt hat, nichts anderes als der Salpetrigsäureester des Cholins. Das natürliche Muscarin gehört zu den chemisch noch nicht definierbaren Toxinen und wird dort noch zu besprechen sein.

Glycerinaldehyd (I.) und das isomere Dioxyaceton (II.), $C_3H_6O_3$, sowie Methylglyoxal (III.), $C_3H_4O_2$, sind drei labile Verbindungen, die für Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung, wie anderer Umsetzungen, an welchen Kohlenhydrate beteiligt sind, gehalten werden.



I. II. III.

Sicher nachgewiesen sind die Verbindungen aber weder als intermediäre Stoffwechselprodukte mikrobieller Prozesse, noch als Bestandteile höherer Pflanzen. l-Glycerinaldehyd ist allerdings schon 1896 von Péré als Produkt von Bakteriengärungen angegeben worden, Dioxyaceton und Methylglyoxal sollen nach Fernbach (1910) bei der Einwirkung von Tyrothrixmikroben auf Kohlenhydrate entstehen. Das Studium des Verhaltens dieser Verbindungen ist einmal erschwert durch ihre leichte Umwandlungsfähigkeit, dann auch durch das Auftreten in verschiedenen Modifikationen, die sich Hefen und anderen Mikroben gegenüber wohl verschieden verhalten können. Glycerinaldehyd und Dioxyaceton entstehen nebeneinander bei der Oxydation von Glycerin; das Gemisch wurde als Glycerose bezeichnet. Glycerinaldehyd bildet ein schwach süßes Pulver. F. 138°. Die optischen Antipoden sind jetzt synthetisch

zugänglich geworden (Wohl und Momber 1914). Die frische Lösung ist bimer. Dioxyaceton bildet süße, inaktive Kristalle.

Methylglyoxal entsteht sowohl in saurer (Pinkus), wie in ammoniakalischer Lösung (Neuberg und Rewald) unter Wasserabspaltung aus Dioxyaceton. Mit Wasser gekocht oder mit verdünntem, kalten Alkali stehen gelassen, wird es in die isomere Milchsäure übergeführt. Es bildet im monomeren Zustand eine intensiv gelb gefärbte, stechend riechende, sehr bewegliche Flüssigkeit, die sich in Wasser leicht und farblos, in Äther und Benzol mit gelber Farbe löst. Kp. 72°. Der Dampf ist gelbgrün. (Meisenheimer 1912).

Formaldehyd, Methylaldehyd, Methanal, Formol, Ameisensäurealdehyd, Formalin (in Lösung), $H_2C=O$, eine der reaktionsfähigsten Verbindungen, bekanntes Desinfektionsmittel, für die Pflanzenchemie von großem Interesse, seitdem die Verbindung [A. v. Baeyer (1870)] als das Reduktionsprodukt der Kohlensäure im Lichte betrachtet wird, die sich zu den Zuckern und Stärke kondensiert. Nach Willstätter und Stoll (1917) führt die Kohlensäurereduktion im grünen Blatt tatsächlich zur Formaldehydstufe und es wird mit großer Wahrscheinlichkeit Formaldehyd selbst gebildet. Dieser Nachweis ist aber bisher trotz aller angewandter Arbeit nicht gelungen. Die sehr zahlreichen Angaben über den Formaldehydnachweis in grünen Pflanzenteilen sind teils irrtümlich und beziehen sich auf allgemeine Aldehydreaktionen, teils unsicher und im übrigen für die Aufklärung des Assimilationsvorgangs nicht verwendbar, da der Formaldehyd auf zahlreichen Wegen des natürlichen Abbaues entstehen kann, ebenso auch aus dem Chlorophyll, dessen Begleitern oder vielen anderen Pflanzenprodukten bei der Versuchsanstellung.

Gas von erstickendem, eigenartigem Geruch, Kp. —21°. In Lösung wahrscheinlich in Form eines Hydrats $CH(OH)_2$. Außer der Kondensation zu zuckerartigen Kohlenhydraten ist das Polymerisationsvermögen sehr charakteristisch (Paraformaldehyd, Trioxymethylen, Polyoxymethylene).

Essigsäure, acidum aceticum, $C_2H_4O_2$, $[CH_3 \cdot COOH]$, in Form des Weinessigs am längsten bekannte Säure; als Holzessigsäure seit Glauber (1648). Wiederholt in Pflanzen nachgewiesen (bei Wehmer 118 Fundorte); in Baumblättern, im Gras, in Früchten, im Saft von Andropogon, Cicer arietinum, Sorghum, in der Wurzel von Inula Helenium usw. Vielfach auch als Komponente zusammengesetzter Verbindungen (Acetylverbindungen): als Glycerinester (Triacetin) im Crotonöl und Evonymusöl, als Ester des Hexyl- und Octylalkohols im flüchtigen Öl der Heracleumfrüchte. Als Ester von Harzalkoholen (Amyrinacetat), als Ester von Terpenalkoholen (Linalyl-, Bornylacetat). Im Nelkenöl als Eugenolacetat und Eugenol-Acetylsalicylsäureester, als Acetylcholin im Mutterkorn, als Spaltungsprodukt des Elaterins, von Aconitumalkaloiden, der Alkaloide

Aspidospermin, Cusparin. Acetylierte Amine sind das Glucosaminderivat Chitin und das Alkaloid Colchicin.

Essigsäure entsteht vor allem bei der biochemischen Oxydation des Äthylalkohols (Essiggärung), vornehmlich durch das Bacterium aceti. Sie bildet eine stark sauer schmeckende Flüssigkeit, die in der Kälte zu großen Kristallblättern erstarrt. F. 16,5°, Kp. 118°.

Propionsäure, $C_3H_6O_2$, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH]$, der Essigsäure sehr ähnliche Flüssigkeit, kann aber durch $CaCl_2$ aus Wasser ölig abgeschieden werden, weshalb sie als erste Fettsäure (protos pion) bezeichnet wurde. Ist einige wenige Male als Bestandteil von Pflanzenextrakten angegeben worden, hauptsächlich in Form von Estern. Soll so im ätherischen Öl der Pastinake auftreten, in den Blüten von Achillea millefolium, im Insektenpulver (von Chrysanthemum roseum), in den Blättern von Drosera rotundifolia. Entsteht bei der Fäulnis von Asparaginsäure und durch Spaltpilzgärung aus Milch- und Äpfelsäure (Kalksalze).

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$, $[CH = CH \cdot COOH]$, ist die einfachste ungesättigte Säure. Soll nach einer älteren Angabe auch natürlich auftreten (1864, in der insektenfressenden Sarracenia). Homologe und kompliziertere Acrylsäurederivate sind Pflanzenstoffe.

Glycol, $C_2H_6O_2$, $[CH_2OH \cdot CH_2OH]$, der einfachste zweiwertige Alkohol; der Name ist abgeleitet von Glycerin und Alkohol und soll die Mittelstellung zwischen ein- und dreiwertigen Alkoholen zum Ausdruck bringen. Alle zweiwertigen Alkohole werden auch als Glycole bezeichnet. Das Glycol selbst ist bisher natürlich nicht aufgefunden worden, doch ist es als Muttersubstanz wichtiger Stickstoffderivate von Interesse. Wir finden den Glycolrest in den Lecithinen. Glycol bildet eine dicke, süßlich schmeckende Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Kp. 198°.

Colamin[1], Aminoäthylalkohol, Oxyäthylamin, C_2H_7NO, $[CH_2OH \cdot CH_2NH_2]$, fand der Verfasser in allen daraufhin untersuchten Rohlecithinen (Bohnensamen, Erbsensamen, Hafersamen, Eilecithin). Es ist die Base jener Lecithinkomponenten, die zweckmäßig als Colaminlecithine bezeichnet werden. Ein solches Colaminlecithin ist das Kephalin tierischer Organe. Colamin kann sowohl durch saure wie durch alkalische Hydrolyse der Lecithine gewonnen werden. Frei ist es bisher nicht nachgewiesen worden. Farblose, dicke Flüssigkeit von Amingeruch. Mit Wasser und Alkohol mischbar, in Äther schwer löslich. Bläut Lackmus, zieht aus der Luft CO_2 an. Siedet bei 171° ohne Zersetzung.

1) Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. **73**. 383 (1911). **76**. 496 (1912). **80**. 409 (1912).

Cholin, Oxyäthyltrimethylammoniumhydroxyd, $C_5H_{15}NO_2$, $[CH_2OH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH]$. Identisch mit Bilineurin, Sinkalin, Amanitin, Gossypin, Luridin, Bursin, Fagin, Vidin. Schon diese große Anzahl von Synonymen weist auf seine Verbreitung hin. Es ist die verbreitetste natürliche Base, fehlt wohl in keinem Extrakt von pflanzlichen Organen.[1] Tritt sowohl frei auf wie auch gebunden im Sinalbin, dem Senfölglukosid der weißen Senfsamen. Besonders wichtig ist aber sein Auftreten im Moleküle der Lecithine, durch deren natürliche oder künstliche Hydrolyse es leicht in Freiheit gesetzt wird. Die Base wurde 1851 von Babo und Hirschbrunn entdeckt und Sinkalin genannt. Der Name Cholin (von chole = Galle) stammt von Strecker, der sie aus Ochsengalle gewann. Einige Zeit wurde die Verbindung auch als Neurin bezeichnet, welcher Name heute auf die unten erwähnte Vinylbase angewandt wird.

Cholin bildet im reinen, carbonatfreien Zustand eine sirupöse Masse, die sehr hygroskopisch ist und stark alkalisch reagiert. Zieht aus der Luft CO_2 an.

Acetylcholin[2], $C_7H_{17}NO_3$, $[CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 OH]$, ist eines der aktiven Stoffe des Mutterkorns. Wirkt herzlähmend und erregend auf die Darmmuskulatur.

Neurin, $C_5H_{13}NO$, $[CH_2 : CHN(CH_3)_3(OH)]$, stark giftige Base, Fäulnisprodukt des Cholins. Als primäres Spaltungsprodukt von Lecithinen oder Protagon tritt es entgegen älteren Angaben niemals auf. Ebenso ist es in frischen Organen nicht vorhanden; bei höheren Pflanzen überhaupt nie nachgewiesen. In seinen physikalischen Eigenschaften dem Cholin sehr ähnlich. Die direkte Überführung von Cholin in Neurin durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O gelingt nicht.[3]

Glycerin, Ölsüß, $C_3H_8O_3$, $[CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH]$, entdeckt von Scheele 1779, als dreiwertiger Alkohol erkannt von Berthelot und Wurtz. Freies Glycerin entsteht bei der alkoholischen Gärung der Kohlenhydrate, zu 2—3% bei der Gärung durch lebende Hefe (Pasteur 1858), in größerer Menge bei der zellfreien Gärung. In Form von Fettsäureestern, Triglyceriden, in den Fetten und fetten Ölen. Als Ester von Fettsäuren und Phosphorsäure (Glycerinphosphorsäure) in den phosphorhaltigen Fetten oder Phosphatiden (Lecithinen). In höheren Pflanzen in freier Form noch nicht nachgewiesen. Glycerin bildet einen farblosen, sehr süßen Sirup vom spez. Gew. 1,27. Nach starker Abkühlung kann man es in rhombischen, leicht zerfließlichen Kristallen erhalten, die gegen 17° schmelzen. Kp. 290°; nur in ganz reinem Zustand ohne

1) E. Schulze u. Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. **81**. 53 (1912).
2) Ewins, Biochem. Journ. **8**. 44 (1914).
3) E. Schmidt, Arch. d. Pharm. **252**. 708 (1914).

Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillierbar. In Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich; unlöslich in Äther.

Acrolein, Allylaldehyd, C_3H_4O, $[CH_2:CH\cdot CHO]$, eine unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, die durch Austritt von 2 Mol. H_2O aus Glycerin entsteht, daher beim Erhitzen von Glycerin mit Bisulfaten, Phosphorsäure oder wasserfreiem Magnesiumsulfat gebildet wird, ebenso bei der Destillation von Fetten. Bisher bei höheren Pflanzen nicht aufgefunden. Ist aber ein Stoffwechselprodukt des Bacillus amaracrylus genannten Pilzes, der in bitter gewordenen Weinen die Umwandlung des Glycerins in Acrolein herbeiführt. Als Zwischenprodukt wurde Hydracrylaldehyd gefunden, daneben entsteht auch etwas Trimethylenglykol[1]:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2 \\ | & & | & & \| \\ CHOH - H_2O & \rightarrow & CH_2 - H_2O & \rightarrow & CH \\ | & & | & & | \\ CH_2OH & & CHO & & CHO \\ \text{Glycerin} & & \text{Hydracrylaldehyd} & & \text{Acrolein} \\ C_3H_8O_3 & & C_3H_6O_2 & & C_3H_4O \end{array}$$

Trimethylenglykol, $C_3H_8O_2$, $[CH_2OH\cdot CH_2\cdot CH_2OH]$, entsteht bisweilen als Nebenprodukt von Spaltpilzgärungen. Neuerdings ist es auch bei der zellfreien alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion gefunden worden.[2]

Aceton, Dimethylketon, C_3H_6O, $[CH_3\cdot CO\cdot CH_3]$, das einfachste Keton, entsteht neben Essigsäure bei der Destillation des Holzes und wird technisch durch Destillation von holzessigsaurem Kalk gewonnen. Neuerdings gewinnt man Aceton auch durch ein Gärverfahren neben Äthylalkohol aus zuckerhaltigen Materialien bei Gegenwart stickstoffreicher Verbindungen unter Verwendung des Bacillus macerans. Aceton ist wiederholt in höheren Pflanzen nachgewiesen, in Cocablättern, im Nelkenöl, im ätherischen Öl der Atlasceder; meist neben Blausäure auftretend, mit dieser (als Cyanhydrin) glukosidisch gebunden. Bisher ist aber nur ein solches Glukosid, das Phaseolunatin (Linamarin) der Mondbohne und des Flachses näher bekannt geworden. Aus der Abspaltung von Aceton und Blausäure wird auf das Auftreten ähnlicher Glukoside geschlossen bei Hevea brasiliensis, Hydnocarpus odorata, Passiflora princeps, Thalictrum aquilegifolium. Aceton bildet eine obstartig riechende Flüssigkeit; mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Kp. 56°.

Acetaldehyd, Aldehyd, C_2H_4O, $[CH_3\cdot CHO]$, Liebig 1835. Oxydationsprodukt des Äthylalkohols. Ist auch als Vorstufe des Alkohols bei der alkoholischen Gärung erkannt.[3] In ätherischen Ölen öfter nach-

1) Voisenet, Compt. rend. de l'Acad. **158**. 195 (1914); Annal. Inst. Pasteur **28**. 807 (1914).

2) Neuberg u. Färber, Biochem. Ztschr. **78**. 238 (1916).

3) Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chem. **83**. 93 (1913). — Neuberg und Reinfurth, Biochem. Zeitschr. **89**. 365 (1918).

gewiesen (Anisöl, Rosmarinöl usw.). In kleinen Mengen wahrscheinlich in Blättern allgemein verbreitet (Curtius und Franzen), in Erbsenpflanzen (Mazé), im Salzgras, in Pappelblüten. Von Kostytschew (1913) nachgewiesen in der durch Zusatz von Zinkchlorid gehemmten alkoholischen Gärung. Müller-Thurgau und Osterwalder[1] fanden in frischen Obstfrüchten nur wenig Acetaldehyd, im frischen Traubensaft überhaupt keinen. Die Aldehydmenge steigt aber beim „Teigwerden", besonders bei Birnen an; es wurden im Liter Saft gefunden:

Birnen, unreif . . .	4 mg	Acetaldehyd
„ baumreif . .	18—52 „	„
„ lagerreif . .	54—60 „	„
„ teigig	110—323 „	„
Äpfel	14—52 „	„

Farblose Flüssigkeit von eigenartig gewürzhaftem und erstickendem Geruch. Kp. 21°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther; leicht polymerisierbar.

Methylalkohol, Holzgeist, Carbinol, Methanol, $CH_3 \cdot OH$, der einfachste Alkohol, unter den Produkten der Holzdestillation zuerst beobachtet von Boyle 1661, erst 1822 vom gewöhnlichen Alkohol oder Weingeist unterschieden (Taylor), näher untersucht durch Dumas und Péligot (1834). In freier Form soll Methylalkohol in Heracleumfrüchten (Gutzeit 1875), in der Kalmuswurzel, im Gras und in Blättern (Lieben 1898) auftreten. Ferner wiederholt in ätherischen Ölen nachgewiesen (Nelkenöl, Teeöl, Eucalyptusöl, Sadebaumöl usw.). Außerordentlich verbreitet sind Verbindungen, die bei der Spaltung Methylalkohol geben; so treten zahlreiche und verschiedenartige Ester, Äther, Phenoläther, aber auch methylierte Amine in großer Zahl und Mannigfaltigkeit auf, so daß vielfach Verbindungen den Rest des Methylalkohols in verschiedener Bindung aufweisen (s. z. B. Damascenin).

Zu den Methylestern gehören: Salicylsäuremethylester (Gaultheriaöl), (sehr verbreitet, hier zuerst Methylalkohol in Bindung nachgewiesen von Cahours 1843), Benzoesäuremethylester, der Ester der Anthranil- und N-Methylanthranilsäure; in den Pektinstoffen, im Chlorophyll, in den Alkaloiden Arecolin, Guvacolin, Cocain, Yohimbin, Ricinin, Damascenin.

Außerordentlich häufig findet man einfache und kompliziertere Phenolmethyläther. Alkoholische Methyläther sind jene des Inosits, ferner die „Zucker" Cymarose und Methylstrophantobiosid. Unter den methylierten Aminen sind hervorzuheben: Cholin und die Betaine. Die meisten Alkaloide enthalten mehr oder weniger leicht abspaltbare Methylalkoholreste.

1) Müller-Thurgau u. Osterwalder, Landw. Jahrb. d. Schweiz. **1915**. 400.

Methylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit von geistigem Geruch und brennendem Geschmack; Kp. 65°. F. —94°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Gutes Lösungsmittel für Fette, Harze. Augengift.

Methylamin, Mercurialin, Calamin, $CH_3 \cdot NH_2$, in Mercurialisarten (M. perennis und M. annua), in der Kalmuswurzel (acorus calamus); entsteht bei der Fäulnis von Eiweißstoffen. In der Melasseschlempe wohl auch erst sekundär gebildet. Gas, dem Ammoniak ähnlich, von fischartigem Geruch. Kp. —6°. Stärker basisch wie Ammoniak.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$, nur als Fäulnisprodukt (Pilze, Guano) nachgewiesen. Gas. Kp. + 7°.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, Fäulnisprodukt, entsteht besonders aus Lecithinen, Cholin; Stoffwechselprodukt von gewissen Bakterien, aber auch in zahlreichen höheren Pflanzen nachgewiesen, in den Blüten von Pirus communis und P. aucuparia, von Crataegus oxycantha und C. monogyna, in den Blütenpollen von Beta vulgaris, in der Kalmuswurzel, im Hopfen, in Mercurialis annua, Chenopodium vulvaria, Arnica montana, im Samen von Fagus sylvatica; in Pilzen (Mutterkorn, Getreidebrand, Fliegenpilz), in der Flechte Sticta fuliginosa. Stark fischartig riechendes Gas; Kp. = + 3°.

Äthylalkohol, Äthanol, Weingeist, Spiritus vini, C_2H_5OH. Die Bereitung alkoholischer Getränke war schon im frühen Altertum bekannt. Der Weingeist selbst hingegen war nach E. O. v. Lippmann[1] noch den arabischen Schriftstellern unbekannt und dürfte zuerst im 11. Jahrhundert von italienischen Alchemisten erhalten worden sein. Er ist neben Kohlensäure das Hauptprodukt der gewöhnlichen oder geistigen (alkoholischen) Gärung der Zucker. Er entsteht sowohl bei der Gärung mit lebender Hefe, wie bei jener durch Hefenpreßsaft, abgetöteter Hefe (Acetondauerhefe) oder Macerationssaft bewirkten, unter dem Einfluß der Gärungsenzyme (Zymase). Auch andere Mikroorganismen außer Hefe können aus vergärbaren Zuckern Alkohol bilden, so verschiedene Schimmelpilze, Aspergillaceen, Torulaceen, Monileen, Mucorarten; ferner eine ganze Reihe von Bakterien. Im Stoffwechsel höherer Pflanzen wird Alkohol bei der intramolekularen Atmung gebildet. Unter normalen Verhältnissen wird Alkohol weder in freiem Zustand noch in zusammengesetzten Verbindungen angetroffen; er tritt also gegenüber dem Methylalkohol völlig in den Hintergrund. Nur einzelne Vorkommnisse von Äthylalkohol sind bekannt. Als Buttersäureester in Heracleumarten, in Destillationswässern von Pyrus Malus, Eucalyptus, Betula alba, Vaccinium Myrtillus usw. Unsicher ist das primäre Auftreten in manchen ätherischen Ölen, in welchen Äthylalkohol gefunden wurde, der möglicherweise erst nachträglich zugesetzt worden war. Nach Blanksma

1) E. O. v. Lippmann, Zeitschr. f. ang. Chem. 25. 1680. 2061 (1912).

im Salzgras, nach Berthelot in frischen Blättern. Äthylester treten jedenfalls nur ganz vereinzelt auf, Äthyläther und äthylierte Amine (s. unten) sind bisher überhaupt nicht nachgewiesen worden, ebensowenig Äthylglukoside. Dahingehende Angaben haben sich bisher stets noch als irrig erwiesen, indem die betreffenden Äthylverbindungen als Kunstprodukte erkannt wurden (Galactit, Chinovit, kristall. Chlorophyll).

Die Flechtensäure Rhizocarpsäure ist ein Äthylester der Norrhizocarpsäure und soll als solcher natürlich vorkommen; nach einer älteren Angabe (v. Miller 1877) enthält der Storax eine geringe Menge Zimtsäureäthylester.

Äthylalkohol bildet eine leichtbewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp. 78°. F. —112°. Mit Wasser und Äther mischbar. Ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Verbindungen. Leicht oxydierbar zu Acetaldehyd und Essigsäure (Essiggärung).

Äthylamin, $C_2H_5 \cdot NH_2$, ist nur als Stoffwechselprodukt von Fäulnisbakterien bekannt. Kp. 19°.

n-Propylalkohol, C_3H_8O, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH]$, ist ein Nebenprodukt mancher geistiger Gärungen und findet sich im Fuselöl aus Kartoffeln, Eicheln, Korn. Alkoholisch riechende Flüssigkeit. Kp. 97°.

Das früher einige Male angegebene Propylamin (Mutterkorn, Birn-, Weißdornblüten, Chenopodium) ist bisher nicht sicher nachgewiesen worden; in obigen Fällen handelte es sich um eine Verwechslung mit dem isomeren Trimethylamin.

Isopropylalkohol, C_3H_8O, $[CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3]$, ebenfalls ein Bestandteil des Fuselöls. Das Glukosid Scillain der Meerzwiebel spaltet, mit verdünnten Säuren gekocht, Isopropylalkohol ab. Kp. 82°. Oxydation mit Brom liefert Aceton.

Allylalkohol, $CH_2 : CH \cdot CH_2OH$, der einfachste ungesättigte Alkohol, tritt nicht natürlich auf. Der Vinylalkohol, $CH_2 : CHOH$, ist nicht existenzfähig, sondern lagert sich beim Versuch der Isolierung sogleich in den isomeren Acetaldehyd $CH_3 \cdot COH$ um. Derivate dieser beiden ungesättigten Alkohole sind von einigem Interesse. Allylamin, $CH_2 : CH \cdot CH_2NH_2$, ist zwar kein nachgewiesener Pflanzenstoff, entsteht aber leicht bei der Verseifung des unten erwähnten Allylsenföls, dürfte daher wohl auch genuine auftreten. Das quaternäre Trimethylammoniumhydroxyd des dem Vinylalkohol entsprechenden Amins ist das schon erwähnte Neurin.

An die Alkohole wären hier noch die einfachsten aliphatischen Schwefelverbindungen anzureihen. Die wichtigste unter diesen Verbindungen ist das bereits beschriebene Cystin.

Allylsenföl, C_4H_5NS, $[CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N : C : S]$, ist das verbreitetste Senföl, besonders in Cruciferen; als Glukosid Sinigrin im schwarzen Senf (Sinapis nigra), im Meerrettich (Cochlearia armoracea), in vielen

Brassicaarten, neben Sulfiden im Knoblauch und der Zwiebel. Flüssigkeit. Kp. 151°. In Wasser wenig löslich. Giftig; hemmt schon in sehr geringer Konzentration (1:10000) die Entwicklung von Bakterien und Pilzen.

Während das Allylsenföl schon seit langem wohlbekannt ist und weitere Senföle, besonders auch aromatische Senfölglukoside längst untersucht wurden, ist erst durch die Arbeiten von W. Schneider[1] eine neue eigenartige Gruppe von Senfölen, die Sulfonsenföle, bekannt geworden. Von den bisher beschriebenen Vertretern, Cheirolin und Erysolin, gehört das erstere, als eine Propylverbindung, noch in die hier beschriebene Gruppe.

Cheirolin, $C_5H_9O_2NS_2$, $[CH_3—SO_2—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N=C=S]$, Methylpropylsulfonsenföl oder γ-Thiocarbiminopropylmethylsulfon In den Goldlacksamen (Cheiranthus cheiri) in Form eines Glukosids. Im Cheirolin ist der erste Naturstoff mit einer Sulfongruppe aufgefunden worden. Farb- und geruchlose Prismen. F. = 47—48°.

Allylsulfid, $C_6H_{10}S$, $[CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2]$, ist älteren Angaben zufolge im Knoblauchöl, in Alliaria officinalis, bei Thlaspi arvense, Capsella Bursa Pastoris aufgefunden worden. Stark nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp. 139°. In Wasser wenig löslich.

Nach Semmler (1892) enthält das Knoblauchöl (Allium sativum) nicht das Allylmonosulfid, wohl aber Allyldisulfid, $C_6H_{10}S_2$, $[C_3H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_3H_5]$, zu 60%, ferner Allyltrisulfid, $C_6H_{10}S_3$, zu 20%, vielleicht auch das entsprechende Tetrasulfid, $C_6H_{10}S_4$. Ferner zu 6% das Propylallyldisulfid, $C_6H_{12}S_2$, $[C_3H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_3H_7]$, welches die Hauptmenge des ätherischen Öls der gemeinen Zwiebel (Allium cepa) ausmacht.

Im ätherischen Öl von Allium ursinum ist Vinylsulfid, C_4H_6S, $[CH_2:CH \cdot S \cdot CH:CH_2]$, nachgewiesen, das Vorkommen weiterer geschwefelter Vinylverbindungen wahrscheinlich.

Methylsulfid, C_2H_6S, $[CH_3 \cdot S \cdot CH_3]$, wurde in dem ätherischen Öl der indischen Senfsamen, im Geraniumöl, Pfefferminzöl aufgefunden. Öl, Kp. 37°.

Methylmercaptan, $CH_3 \cdot SH$, ist wahrscheinlich nicht vorgebildet. Es soll unter den Produkten der Wasserdampfdestillation von Kohlarten sich in geringer Menge vorfinden. Es ist jene Verbindung, die den eigentümlichen Geruch des Harns nach Genuß von Kohl und besonders von Spargel verursacht. Es entsteht aus Eiweißstoffen durch Bakterienfäulnis bei Luftabschluß, ist daher auch in den Darmgasen enthalten. Sehr unangenehm riechendes Gas. Kp. + 6°.

---

1) W. Schneider, Annal. d. Chem. **375**. 207 (1910). — Schneider u. Lohmann, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 2954 (1912).

Einwertige aliphatische Verbindungen höherer Ordnung.

Säuren.

n-Buttersäure, $C_4H_8O_2$, [$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$], entdeckt von Chevreul 1814 in der Kuhbutter, ist auch im Pflanzenreich verbreitet und zwar sowohl frei, wie als Glycerinester und als Ester des Hexylalkohols (Öl von Heracleum giganteum) und Octylalkohols (Pastinake). In den Früchten von Tamarindus, Sapindus, Ceratonia siliqua, als Ester im Tuberosenöl, im Fliegenpilz usw. Es ist das Produkt einer eigenartigen Gärung („Buttersäuregärung") mancher Kohlenhydrate, von Glycerin, Hexiten und entsteht auch beim Ranzigwerden von Fetten. Farbloses, mit Wasser mischbares Öl; Kp. 163°.

Auch die Isobuttersäure, $(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist einigemal nachgewiesen worden, so neben der normalen in Ceratonia siliqua, als Ester im Römisch-Kamillenöl. Kp. 154°.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, [$CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$], hätte nach sehr alten Angaben im Crotonöl vorkommen sollen. Neuerdings ist sie in einem sandigen Lehmboden aus Texas angegeben worden (Walters u. Wiese). Die isomere α-Methylacrylsäure, $CH_2 = C \cdot (CH_3) \cdot COOH$, ist im Römisch-Kamillenöl enthalten. Prismen. F. 16°. Kp. 160°.

Seneciosäure, β-Dimethylacrylsäure, $C_5H_8O_2$, [$(CH_3)_2 \cdot C = CH \cdot COOH$], im Rhizom von Senecio Kämpferi. Seidenglänzende Nadeln. F. 65°. (Asahina 1913.)

Angelicasäure, α-Methylcrotonsäure, $C_5H_8O_2$, [$CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$], in der Wurzel von Angelica archangelica (Buchner 1842), im Römisch-Kamillenöl als Ester; in der Wurzel von Thapsia garganica. Andere Fundorte sind unsicher. Monokline Kristalle. F. 45°. Kp. 185°. Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$, stereoisomer mit der vorigen. Im Römisch-Kamillenöl; im Crotonöl als Glycerid. Trikline Tafeln. F. 64°. Kp. 198°. Beide Säuren sind Spaltungsprodukte zusammengesetzter Pflanzenstoffe, Angelicasäure des Cevadins, des Bitterstoffs Laserpitin. Tiglinsäure des Sabadillins, des Meteloidins, des Jegosaponins. Eine β-Methylcrotonsäure soll bei der Hydrolyse des Glucosides Ipomein auftreten.

n-Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$, in Atractylis gummifera als Spaltungsprodukt. (Angelico 1910.)

Isovaleriansäure, $C_5H_{10}O_2$, [$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$]. Gewöhnliche Valeriansäure oder Isopropylessigsäure. Verbreitet. In der Wurzel von Valeriana officinalis (Grote 1832), Angelica archangelica, in Blättern, Blüten, in den Bananen als Isoamylester. Ölige Flüssigkeit; Kp. 176°. Optisch inaktiv. Riecht unangenehm stechend.

Aktive Valeriansäure, Methyläthylessigsäure, [$(CH_3)(C_2H_5) \cdot \overset{\times}{C}H \cdot COOH$], begleitet die vorige, z. B. in der Angelicawurzel. Rechtsdrehend.

Kp. 174°. Eine links drehende Form im Champacablütenöl. Die Säure ist auch Spaltungsprodukt des Convolvulins und verwandter Glucoside.

Capronsäuren, $C_6H_{12}O_2$, sind öfters nachgewiesen, nicht immer in der Struktur erkannt. n-Capronsäure, (Kp. 206°) als Ester im Heracleumöl, im Kokosnußöl usw. Nebenprodukt der Buttersäuregärung. Die aktive Methyläthylpropionsäure, $(CH_3)\cdot(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH$, entsteht bei der Fäulnis von Eiweißstoffen (Neuberg 1908).

Hexylensäure, $C_6H_{10}O_2$, und höhere Homologe fanden Curtius und Franzen unter den flüchtigen Bestandteilen grüner Blätter. Eine Säure $C_6H_{10}O_2$ ist auch im fetten Öl von Croton tiglium nachgewiesen.

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, $[CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot COOH]$, in reifen und unreifen Vogelbeeren (Sorbus aucuparia). Zerfließliche Tafeln. F. 134°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sie wird begleitet von der isomeren Parasorbinsäure, die das Anhydrid (Lacton) einer zweiwertigen Säure ist. $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO$. Öl. Kp. 136° bei 30 mm.

Oenanthsäure, $C_7H_{14}O_2$, im Kalmus- und Crotonöl.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, im ätherischen Öl der Artemisia herba alba, der Seestrandkiefer, im Kokosfett und einigen anderen Fetten als Glycerid, in Fuselölen. Blättchen F. 16°.

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, im Öl von Pelargonium roseum, von Artemisia arborescens. Ölig. F. 12°.

Diese, wie die folgenden, soweit näher bekannt, normal konstituiert.[1] Octyl- und Decylsäuren sind wiederholt angetroffen worden. Die normale Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, bildet 50% des Ulmenöls (Pawlenko 1912), tritt im Kokosfett, im Öl der Artemisia herba alba, in Fuselölen, auf. Nadeln. F. 31°.

Drei Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ wurden angegeben: eine Decacrylsäure soll in der Korksubstanz der Korkeiche auftreten, eine andere im Bourbongeraniumöl, eine dritte bei der Spaltung des Glucosids Convolvulin. Ein nächst höheres Homologes dieser Verbindungen dürfte im Cascarillöl vorkommen, eine Undecylensäure entsteht auch bei der Destillation von Ricinusöl im Vakuum. Von C_{10} an sind die Säuren nicht mehr mit Wasserdampf flüchtig, erscheinen daher nicht mehr in den ätherischen Ölen.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, $[CH_3\cdot(CH_2)_{10}\cdot COOH]$, als Glycerid im Lorbeerfett (Laurus nobilis, Marsson 1842), im Kokosfett und einigen anderen Fetten. Nadeln. F. 63°. Eine ungesättigte Säure $C_{12}H_{22}O_2$ wurde in Bierhefe angegeben (Hinsberg und Roos 1903).

Ficocerylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$, als Ester des Ficocerylalkohols im Gondangwachs (Ficus cerifera).

---

1) Eine Isononylsäure wurde als Linalylester im ätherischen Hopfenöl angegeben. (Chapman 1903).

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COOH]$, ziemlich verbreitet, sowohl als Glycerid, wie in der Muskatbutter von Myristica moschata (Playfair 1841), Kokosfett, als auch frei (Veilchenwurzel, Sagradarinde). Blättchen F. 54°. Eine isomere Säure, F. 65°, in der Macis (Tschirch u. Schklowsky 1915); daselbst fanden die gleichen Autoren auch die ungesättigte Macilensäure, $C_{14}H_{26}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH : CH \cdot COOH]$, F. 70°. Die Isansäure, $C_{14}H_{20}O_2$, im Öl der I'Sanofrüchte (Hebert 1896), addiert nur 2 Mol. Brom; sie kann daher keine rein aliphatische Säure sein. Kristallblätter. F. 41°. Besitzt charakteristischen Geruch.

Säuren $C_{15}H_{30}O_2$ wurden angegeben: Lactarsäure in höheren Pilzen (Lactarius, Agaricus) F. 70°; Isocetinsäure, eine noch fragliche Verbindung, angegeben im Öl von Jatropha curcas, F. 55°. In Eriodictyon glutinosum fand Moßler (1907) eine ungesättigte Säure $C_{15}H_{28}O_2$, F. 47°.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH]$, gehört zu den verbreitetsten Säuren, sowohl als Glycerid in Fetten, wie in Wachsen als Ester hochmolekularer Alkohole. So im Palmöl (Fremy 1840) als Palmitin (Tripalmitin), sehr reichlich auch im Baumwollsamenöl, im japanischen Wachs, im Opiumwachs als Cerylester. Ist auch in Phosphatiden und Cerebrosiden[1] enthalten. Kristallisiert in Schuppen. F. 63°.

Die der Ölsäurereihe angehörige Hypogeasäure, $C_{16}H_{30}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_8 : (CH_2)_6 \cdot COOH]$, nach ihrem vermeintlichen Vorkommen im fetten Öl der Erdnuß (Arachis hypogea) benannt, ist auch für Chaulmoograsamen und Maisöl angegeben worden. F. 33°. Das natürliche Vorkommen ist noch unsicher. Die isomere Lycopodiumölsäure oder Tanacetumölsäure, im Öl von Lycopodium clavatum und in Rainfarnblüten (Mathes u. Serger 1909), ist flüssig. Konst.: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH : C < \begin{matrix} (CH_2)_9 \cdot CH_3 \\ COOH \end{matrix}$.

Säuren C_{17} sind wiederholt angegeben worden. Die Margarinsäure älterer Autoren, $C_{17}H_{34}O_2$, wird seit Heintz (1855) für ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure angesehen; im Öl von Datura strammonium tritt die normale Heptadecylsäure wie schon Gerrard 1890 behauptete, tatsächlich auf.[2] Diese als Daturinsäure oder Margarinsäure bezeichnete Verbindung wiesen H. Meyer und Eckert auch im Kaffeebohnenöl nach.[3] F. 60°.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH]$, in den meisten Fetten, besonders in den höher schmelzenden. Sicher nachgewiesen z. B. im Leinöl, in der Sheabutter, Tabaksamenöl usw. In Wachsen, Leci-

1) Bisher nur in tierischen nachgewiesen.

2) H. Meyer u. Beer, Monatsh. f. Chem. **33**. 311 (1912). — Siehe auch die Synthese: Böhmer u. Limpricht, Zeitschr. f. Unters. Nahr. u. Genußm. **24**. 642 (1912).

3) H. Meyer u. Eckert, Monatsh. f. Chem. **31**. 1228 (1910).

thinen, überhaupt in zusammengesetzten Lipoiden sehr verbreitet. Blättchen. F. 69°.

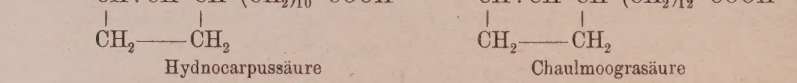
Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH]$, neben Palmitin- und Stearinsäure die verbreitetste Fettsäure. Frei im Fliegenpilz, in der Veilchenwurzel. Als Glycerid in den meisten Fetten, wohl in allen flüssigen (Ölen). Mandelöl ist fast reines Olein (Triolein); besonders reichlich auch im Olivenöl, Leinöl. Auch in pflanzlichen Lecithinen. Farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur zu weißen Nadeln erstarrt und dann zwischen 9—16° schmilzt.

Rapinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, isomer mit Ölsäure, unterscheidet sich von dieser dadurch, daß sie mit salpetriger Säure keine feste Säure (Elaidinsäure) liefert und beim Abkühlen nicht erstarrt. Als Glycerid im Rüb- und Rapsöl.

Petroselinsäure[1], $C_{18}H_{34}O_2$, als Glycerid im Petersilienöl, im Fett der Efeusamen[2], F. 33°. Die Konstitution dürfte sein $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$.

Cheiranthussäure[3], $C_{18}H_{34}O_2$, im Samenöl des Goldlacks (Cheiranthus cheiri). Seidenglänzende Nadeln. F. 30°. Ähnlich der vorigen.

In den Ölen von Hydnocarpusarten wurden eigentümliche Säuren gefunden. Eine Gynocardiasäure von Schindelmeister (1904) sollte der Formel $C_{21}H_{40}O_2$ entsprechen. Ostromysslenski[4] gab eine Gynocardsäure $C_{18}H_{34}O_2$ an, F. 68°, die neben Isomeren im Chaulmoograöl auftritt und deren Kupfersalz er zur Behandlung von Tuberkulose und Lepra empfiehlt. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt die Chaulmograsäure, $C_{18}H_{28}O_2$, die neben Hydnocarpussäure $C_{16}H_{28}O_2$, F. 60°, in den Ölen gleicher Abstammung gefunden wurde. Die beiden letztgenannten Säuren sollen zum Teil cyklischer Natur sein:[5]



Hydnocarpussäure Chaulmoograsäure

Gegen Ende des Jahres 1910 machten Vergiftungsfälle durch Genuß der unter dem Namen „Backa“ in den Handel gebrachten Margarine großes Aufsehen. Als Ursache wurde die Verwendung des sogenannten Cardamomöls oder Marattifetts angegeben, das von Hydnocarpusarten herrühren soll. H. Thoms und F. Müller[6] gaben als Giftstoffe dieser Fette die Hydnocarpus- und Chaulmograsäure an.

1) Vongerichten u. Köhler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**. 1638 (1909).
2) Palazzo u. Tamburello, Atti R. Acad. dei Lincei **23**. II 352 (1914).
3) Matthes u. Boltze, Arch. d. Pharm. **250**. 211 (1912).
4) Ostromysslenski, J. Russ. phys.-chem. Ges. **47**. 318. 335 (1915).
5) Power u. Gornall, Proc. Chem. Soc. **20**. 135 (1904); **23**. 70 (1907).
6) H. Thoms u. Müller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. **22**. 226 (1911).

Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, als Glycerid in vielen trocknenden Ölen, im Leinöl (Sacc 1844), Hanföl (zu 70%), Mohnöl, Sonnenblumenöl usw. Die Konstitution ist nach Goldsobel (1910): $CH_3(CH_2)_4 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH(CH_2)_7 \cdot COOH$. Öl. Es liefert zwei Tetrabromide, eines ist fest (F. 113°), das zweite ölig. Letzteres stammt wahrscheinlich von einer isomeren Säure, Isolinolsäure.

Elaeostearinsäure, $C_{18}O_{32}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH{:}CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH{:}CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH]$, im japanischen Holzöl der Samen von Elaeococca vernicia. F. 48°. Destilliert größtenteils unzersetzt bei 235° und 12 mm (Majima 1909).

Hirseölsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, soll im Öl der Hirse nach Kaßner (1887) auftreten. Sie wurde nicht rein erhalten.

Telfairiasäure, $C_{18}H_{32}O_2$, im Öl von Telfairia pedata (Thoms 1900). Flüssig.

Taririnsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, als Glycerid in den Taririfrüchten von mehreren Picramniaarten. Farblose Kristalle F. 50°. Sie gehört der Propiolsäurereihe oder Acetylencarbonsäurereihe an:

$CH{\equiv}C-COOH$ Propiolsäure. $\quad CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot C{\equiv}C \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$ Taririnsäure.

Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH]$. In vielen trocknenden Ölen, im Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Olivenöl usw. Farbloses Öl von tranähnlichem Geruch. Über die Einheitlichkeit des Hexabromids sind die Meinungen geteilt. Möglicherweise wird sie von einer isomeren Isolinolensäure begleitet.[1]

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_{18} \cdot COOH]$, im Erdnußöl von Arachis hypogaea (Gößmann 1854), als Hauptbestandteil der Fruchtkerne von Nephelium lappaceum, im Leinöl u. a. Fetten. Blättchen. F. 77°.

Cluytinsäure, $C_{21}H_{42}O_2$, in Cluytia similis, Solanum angustifolium. Blättchen. F. 69°.

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_{20} \cdot COOH]$, im Behenöl von Moringa oleifera (Walther 1846), im Öl von Sinapis nigra. F. 84°.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, im Öl der Senfsamen, im Rüböl und anderen Cruciferenölen, im Hirse- und Haferöl ($^2/_3$ der Fettsäuren), in Leguminosenölen (Robinie). Nadeln. F. 34°. Die isomere Transform ist die Brassidinsäure, bisher nicht natürlich aufgefunden. Brassin- und Brassicasäure sind alte Bezeichnungen für Erucasäure.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, in Erdnußöl, vielleicht auch in einigen anderen Ölen (Reis). Soll in Form von Fettkomponenten (Glyceriden) auftreten. Neuerdings ist sie aber als Fettsäure verschiedener tierischer Cerebroside festgestellt worden. Damit dürfte sie wohl auch

1) Erdmann u. Bedford, Zeitschr. f. physiol. Chem. **69**. 76 (1910). — Erdmann, ebd. **74**. 179 (1911). — Rollet, ebd. **70**. 404 (1911).

als Hydrolysenprodukt pflanzlicher Cerebroside in Betracht kommen. Eine Bestätigung dieser Ansicht gibt wohl der Nachweis des Vorkommens der Lignocerinsäure, wie auch der Cerebronsäure, im faulen Eichenholz (Sullivan 1916). Offenbar sind in den lebenden Bäumen Cerebroside enthalten. Lignocerinsäure ist ein Oxydationsprodukt der Cerebronsäure. Sie ist nicht normal konstituiert.[1] Kristallpulver. F. 81°.

Carnaubasäure, $C_{24}H_{48}O_2$, im Carnaubawachs, im Kaffeebohnenöl (ca. 10%), vielleicht aus dem Kaffeewachs stammend. Nadeln. F. 72°.

Cerosinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, im Wachs einer Zuckerrohrspielart (Lewy 1845). F. 82°.

Gingkosäure, $C_{24}H_{48}O_2$, im Fruchtfleisch von Gingko biloba. F. 35°.

Pisangcerylsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, im Pisangwachs als Ester des Pisangcerylalkohols.

Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, ein Hauptbestandteil des Bienenwachses (cera = Wachs), kommt sowohl frei (Carnaubawachs, Opiumwachs) wie als Glycerid (Wurmfarnöl, andere Farnöle), und auch an Wachsalkohole gebunden, ziemlich häufig vor. Der Cerylester (Cerin) ist mehrfach nachgewiesen. Power und Browning, sowie Tutin und Clever haben eine Reihe neuer Fundorte für Cerotinsäure angegeben: Blüten von Anthemis nobilis, Matricaria chamomilla, Taraxacumwurzel, Solanum angustifolium, Clematis vitalba.[2] Kristalle. F. 82,5°.

Die Cerotinsäure findet sich auch frei im Bienenwachs, als Cerylalkoholester im chinesischen Insektenwachs. Als primäre Pflanzenprodukte sind die drei nachfolgenden Säuren nicht sicher bekannt.[3] Bemerkenswert ist ihr Auftreten gemeinsam mit den entsprechenden Alkoholen. Melissinsäure, $C_{31}H_{62}O_2$, im Bienenwachs, als Myricylester im Gummilack. Laccersäure, $C_{32}H_{64}O_2$ (Gascard 1914), als Ester des Laccerols im Stocklack von Tachardia lacca. Psyllasäure, $C_{33}H_{66}O_2$, als Ester des Psyllaalkohols im Wachs der Blattlaus Psylla alni.

Die Lignocerinsäure wird in besserer Ausbeute als aus Erdnußöl aus Buchenholzteerparaffin gewonnen. Eine Säure, der möglicherweise eine pflanzenchemische Bedeutung zukommen könnte, ist auch die Montansäure, $C_{28}H_{56}O_2$ (H. Meyer u. Brod 1913) im Montanwachs, das sind durch Dampfdestillation gereinigte Braunkohlenbitumen.

---

1) H. Meyer, Brod und Soyka, Monatsh. f. Chem. **34**. 1113 (1913). — Levene und West, Journ. of Biol. Chem. **18**. 477 (1914).

2) Journ. Chem. Soc. **101**. 2411 (1912); **105**. 559. 1829. 1845. 2280 (1914).

3) Melissinsäure ist nach G. Stämpfli zu 25% im Candelillawachs von Euphorbia antisyphilitica enthalten. Die Insektenwachse sind der Hauptsache nach Produkte des tierischen Stoffwechsels. Nur zum kleinsten Teil handelt es sich um wachsartige Bestandteile, die direkt den Pflanzen entnommen werden.

Ketone.

Methylamylketon, $C_7H_{14}O$, $[CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3]$, im Nelkenöl, Ceylonzimtöl. Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp. 151°.

Äthylamylketon, $C_8H_{16}O$, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO(CH_2)_4CH_3]$, im Öl von Lavandula vera. Kp. 170°.

Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, $[CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2]$, in zahlreichen ätherischen Ölen, wie Lemongrasöl, Palmarosaöl, Citronenöl. Riecht ähnlich wie Amylacetat. Kp. 173°. Entsteht bei der Oxydation aliphatischer Terpenalkohole und -aldehyde. Die gesättigte Verbindung Methylisohexylketon wurde beim Abbau von Cholesterin erhalten (Windaus und Resau 1913).

Methylheptylketon, $C_9H_{18}O$, $[CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3]$, im Gewürznelkenöl, Cocosöl, Rautenöl. Kp. 193°.

Methylnonylketon, $C_{11}H_{22}O$, $[CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3]$, im Rautenöl, Palmkernöl, Cocosöl, in den Blättern von Citrus limetta. F. 15°. Kp. 232°.

Doremon, $C_{15}H_{26}O$, das einzige bisher aufgefundene aliphatische Sesquiterpenketon. Im Ammoniakgummiöl von Dorema Ammoniacum (Semmler u. Roenisch 1916).

Aldehyde.

n-Butylaldehyd, C_4H_8O, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO]$, im Cajeputöl, Eucalyptus globulus, in grünen Blättern (Curtius u. Franzen). Kp. 73° Spaltungsprodukt des Humulons.

Crotonaldehyd, C_4H_6O, $[CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CHO]$, erhielten Hilger und Merkens (1903) bei der Hydrolyse des Solanins der Kartoffel.

Isovaleraldehyd, $C_5H_{10}O$, $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO]$, in verschiedenen Ölen, Cajeputöl, Lavendelöl, Sandelholzöl usw. Kp. 92°. Ein Valeraldehyd auch in grünen Blättern.

n-Capronsäurealdehyd, $C_6H_{12}O$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHO]$, im Eucalyptusöl. Kp. 131°.

α, β-Hexylenaldehyd,[1] $C_6H_{10}O$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH{:}CH \cdot CHO]$, Blätteraldehyd, in allen daraufhin geprüften grünen Blättern, in ca. 15—20 mal größerer Menge als alle anderen Aldehyde. Außer den bisher genannten sind unter den flüchtigen Anteilen der Blätter (untersucht wurden besonders Kastanien- und Hainbuchenblätter) auch höhere ungesättigte Aldehyde nachgewiesen worden. Der höchste ist mindestens ein Nonylenaldehyd. Die ersten Beobachtungen über reduzierende flüchtige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzen rühren von Reinke (1881) her. Der Hexylenaldehyd bildet ein farbloses Öl von eigentümlichem, scharfem Geruch. Kp.$_{17}$ 47—48°.

---

1) Curtius und Franzen, Annal. d. Chem. **390**. 89 (1912); **404**. 93 (1914). — Sitzungsber. d. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 1910—1918.

Nach A. Meyer[1] sind Hexylenaldehyd und seine Verwandten die wesentlichen Bestandteile des „Assimilations-Sekrets".

n-Heptylaldehyd, Oenanthaldehyd (s. S. 81), $C_7H_{14}O$, als Destillationsprodukt des Ricinusöls schon lange bekannt (1846), ist nach Lapworth (1917) der Hauptbestandteil der aliphatischen Aldehyde im sogenannten Gingerol aus dem Ingwer.

n-Octylaldehyd, $C_8H_{16}O$, im Citronenöl; n-Nonylaldehyd, $C_9H_{18}O$, im Citronenöl, Mandarinenöl, Ceylon-Zimtöl; n-Decylaldehyd, $C_{10}H_{20}O$, im Öl der Orangenschalen, Mandarinen, Zitronen, Corianderöl, Irisöl, Edeltannenöl u. a.

Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, $\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{matrix}CH\\|\\CH_3\end{matrix}\!\!-CH_2\cdot CHO\right]$[2], im Citronellöl, Citronenöl, Melissenöl, Eucalyptusöl, Lemongrasöl u. a. Öl von melissenähnlichem Geruch. Kp. 205°. Es ist wie das folgende ein aliphatischer Terpenaldehyd. Schon bei längerem Stehen kann es in den Terpenalkohol Isopulegon übergehen.

Citral, Geranial, $C_{10}H_{16}O$, $[(CH_3)_2C{:}CH\cdot(CH_2)_2\cdot C\cdot(CH_3){:}CH\cdot CHO]$. In sehr vielen ätherischen Ölen, im Citronenöl zu 7%; das bequemste Ausgangsmaterial zur Gewinnung ist das Lemongrasöl (Andropogon citratus). Dient zur Darstellung von künstlichem Veilchenaroma (Jonon). Kommt in zwei stereoisomeren Formen vor. Wohlriechendes Öl. Kp. 225°.

n-Laurinaldehyd, $C_{12}H_{24}O$, im Edeltannenöl, im Öl von Cupressus Lawsoniana. Blättchen. F. 44°.

Myristinaldehyd, $C_{14}H_{28}O$, im Öl der Rinde von Ocotea usambarensis. F. 52°.

Alkohole (Amine, Schwefelverbindungen).

n-Butylalkohol, $C_4H_{10}O$, $[CH_3\cdot(CH_2)_2\cdot CH_2OH]$, ist ein Fuselalkohol, im Fuselöl aus Roggen, Malz, Mais. Er entsteht neben Buttersäure in der sogenannten Buttersäurgärung aus Zucker, Glycerin, usw. Als Ester der Isobuttersäure im Römisch-Kamillenöl. Flüssig. Kp. 117°

Isobutylalkohol, $C_4H_{10}O$, $[(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2OH]$, in vielen Fuselölen, in Eucalyptus amygdalina. Er entstammt dem Valin des Gärmaterials. Kp. 108°.

Die Amylalkohole sind die Hauptbestandteile der Fuselöle. Sie entstammen den Aminocapronsäuren der Hefe, bezw. des Gärmaterials. Die weitaus größte Menge entfällt in der Regel auf den Gärungsamylalkohol, der bei der alkoholischen Gärung aus Leucin entsteht (F. Ehrlich 1905), während der d-Amylalkohol, aus Isoleucin gebildet, zurücktritt. Auch der normale Amylalkohol ist jetzt als Anteil des Fuselöls

1) A. Meyer, Ber. d. d. botan. Ges. **35**. 674 (1917).
2) Harries und Himmelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 2187 (1908).

nachgewiesen (Neuberg und Welde 1914), nachdem kurz vorher auch die normale Aminocapronsäure unter den Eiweißspaltungsprodukten ermittelt worden war.

Isoamylalkohol, Gärungsamylalkohol, $C_5H_{12}O$, $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH]$, wurde auch, meist vom isomeren begleitet, in einigen ätherischen Ölen gefunden (Eucalyptus-, Lavendel-, Geraniumöl), als Ester im Römisch-Kamillenöl, Pfefferminzöl. Flüssigkeit von fuseligem Geruch und brennendem Geschmack. Giftig. Kp. 131°.

d-Amylalkohol, optisch aktiver (linksdrehend) Amylalkohol, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\overset{\times}{C}H \cdot CH_2OH$, Kp. 128°. In reichlicher Menge (50—60 %) im Melassefusel.

Von natürlich vorkommenden Hexylalkoholen sind ebenfalls mehrere Isomere bekannt. Sie treten auch in manchen Fuselölen auf. Die Muttersubstanzen dieser, wie auch der höheren Homologen sind unbekannt.

n-Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2OH]$, im Fuselöl aus Weintrebern, Eicheln, Korn. Im Öl von Heracleumarten, Pastinaca, Wurmfarn als Ester. Kp. 157°.

Von den theoretisch vorgesehenen 17 Isomeren sind 15 dargestellt worden. In der Natur finden sich außer dem normalen wahrscheinlich noch die Verbindung $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2CH_2OH$, ferner der optisch aktive, rechtsdrehende Methyläthylpropylalkohol $(CH_3) \cdot (C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, als Ester im römischen Kamillenöl.

Das β, γ-Hexenol, $C_6H_{12}O$, $[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH]$, als Ester der Phenylessigsäure im japanischen Pfeffermünzöl (Walbaum 1918). Flüssigkeit von grasartigem Geruch. Kp. 156°.

Von den 38 möglichen Heptylalkoholen ist der normale $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2OH$ im Korn- und Weintreberfusel nachgewiesen worden. Kp. 176°.

n-Octylalkohol, $C_8H_{18}O$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2OH]$, als Ester in Heracleumarten, als Buttersäureester im Öl der reifen Früchte von Pastinaca sativa. Begleitet den n-Hexylalkohol. Kp. 195°. Im Öl von Curcas purgans ist ein sekundärer Octylalkohol nachgewiesen: $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$. Kp. 180°. Rechtsdrehend.

n-Nonylalkohol, $C_9H_{20}O$, wurde in einem Kartoffelfusel und im Öl aus Pomeranzenschalen, sek. Nonylalkohol, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CHOH \cdot CH_3$, im Rautenöl und ätherischen Cocosöl gefunden. Kp. 190 - 195°. Rechtsdrehend.

Hier wäre anzuschließen der sek. Hendekatylalkohol, Undecylalkohol, $C_{11}H_{24}O$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CHOH \cdot CH_3]$, des ätherischen Rauten- und Cocosöls. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp. 230°. Linksdrehend. Beide letztgenannten Alkohole begleiten die entsprechenden Ketone im Rautenöl.

Gesättigte Alkohole $C_{10}H_{22}O$ sind bisher nicht aufgefunden worden, um so zahlreichere ungesättigte (Terpenalkohole). Ungesättigte Alkohole niederer Ordnungen vom Butenol bis mindestens zu Alkoholen C_8 sind unter den flüchtigen Bestandteilen grüner Blätter von Curtius und Franzen nachgewiesen worden:

Butenol, Butylenalkohol, C_4H_8O;

Pentenol, Pentylenalkohol, $C_5H_{10}O$;

Hexenol, Hexylenalkohol, $C_6H_{12}O$, wahrscheinlich $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$.

Ferner ein doppelt ungesättigter Alkohol $C_8H_{14}O$ und ein oder mehrere höhere Alkohole.

Einwertige Amine sind bisher nur die beiden folgenden beobachtet worden. Sie entsprechen dem Valin, beziehungsweise Leucin der Eiweißstoffe:

Isobutylamin, $C_4H_{11}N$, $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2]$, ein Produkt der Hydrolyse des Fagaramids aus Fagara xanthoxyloides. Siedep. 68—69°.

Isoamylamin, $C_5H_{13}N$, $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2]$ von Ciamician und Ravenna 1911 im Tabak nachgewiesen, ist ein häufig beobachtetes Fäulnisprodukt. Auch im Stoffwechsel höherer Pilze tritt es auf; bei Boletus edulis (Reuter 1912) vielleicht erst bei der Autolyse entstanden; im Mutterkorn (Barger und Dale). Farblose, stark alkalisch riechende Flüssigkeit. Siedep. 95°.

Dem Butylalkohol und dem Butylamin schließen sich die folgenden Senföle an:

Crotonylsenföl, C_5H_7NS, $[CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N : C : S]$, das nächst höhere Homologe des Allylsenföls, im Samen des Raps (Brassica napus) in Form des Glukosids Glykonapin. Ausbeute 0,2%. Öl. Kp. 179°.

Ähnliche Verbindungen sind im Erucaöl nachgewiesen. In verschiedenen Cruciferensamen tritt wahrscheinlich auch das nächst höhere Homologe, das Angelylsenföl, auf.

Isobutylsenföl, C_5H_9NS, $[(C_2H_5)(CH_3) \cdot CH \cdot N : C : S]$, bildet 94% des ätherischen Öls des Löffelkrauts (Cochlearia officinalis), nachgewiesen bei Cochlearia danica, Cardamine amara, C. pratensis. Farblose Flüssigkeit. Kp. 159°. Rechtsdrehend.

Erysolin[1], $C_6H_{11}O_2NS_2$, $[CH_3—SO_2—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C : S]$, in den Samen von Erysimum perowskianum zu 0,05%. Das Homologe des Cheirolins. Prismen aus Äther. F. 59—60°. Reizt die Schleimhäute stark.

1) Schneider u. Kaufmann, Annal. d. Chem. **392**. 1 (1912).

Terpenalkohole. Ungesättigte, aliphatische Alkohole von angenehmem Geruch der Ordnung C_{10}.

Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, $[CH_3 \cdot \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH]$,

im Citronellöl (rechtsdrehend), im Rosen- und Pelargoniumöl (links drehend). Kp. 225°. Als Citronellylacetat im Ammoniakgummiöl.

Bupleurol[1], $C_{10}H_{20}O$, $[CH_3 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH]$,

im Öl von Bupleurum fructicosum. Inaktives Öl von schwachem Rosengeruch. Kp. 209°. Das isomere Androl soll den charakteristischen Geruch des Wasserfenchels bedingen.

Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, $[(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot (CH_3) : CH \cdot CH_2OH]$, sehr verbreitet, besonders reichlich im Lemongrasöl, Citronellöl; im Rosenöl, Lavendel-, Geranium-, Neroliöl usw. Kp. 229°. Inaktiv. Entspricht dem Citral a (Geranial).

Nerol[2], $C_{10}H_{18}O$, geometrisch isomer mit Geraniol, entspricht dem Citral b (Neral). Im Öl von Helichrysum angustifolium, in vielen Ölen neben Geraniol und Linalool. Kp. 225°.

Linalool, $C_{10}H_{18}O$, $[(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)OH \cdot CH : CH_2]$, tertiärer Alkohol. Optisch aktiv. Die linksdrehende Form sehr verbreitet (Linalolöl, Rosenöl usw.), die rechtsdrehende im Corianderöl, Blütenöl der süßen Orangen u. a. Kp. 197°. Das Myrcenol dürfte, wie schon Semmler annahm, ein Gemisch von Linalool und Terpineol darstellen (Paolini u. Divizia, 1914). Sehr verbreitet ist das Linalool in ätherischen Ölen auch als Essigsäureester (Linalylacetat).

Den genannten Alkoholen stehen sehr nahe: Apopinol, $C_{10}H_{18}O$, in Oleum apopinense, geht bei der Oxydation in Citral über, ferner ein nach Rosen riechender Alkohol des Patschuliöls.

Von Alkoholen $C_{10}H_{16}O$ sind vielleicht mehrere auch aliphatisch. Näheres s. Terpene.

Dodekanol, $C_{12}H_{26}O$, wahrscheinlich normal; in der Sagradarinde; kann als erster Wachsalkohol betrachtet werden. Er tritt als Ester von Fettsäuren (Palmitin-, Stearinsäure) auf. Blättchen. F. 25°.

Pisangcerylalkohol, $C_{13}H_{28}O$, im Pisangwachs. F. 78°.

Glutinol[3], $C_{14}H_{28}O$, im Blattwachs der Erle. Soll gesättigt sein. Ist kein Sterin. Die Formel ist vielleicht $C_{14}H_{30}O$, sonst könnte der Alkohol nicht aliphatischer Natur sein. Im Carnaubawachs wurde ein

1) Francesconi u. Sernagiotto, Gazz. chim. ital. **43**. I. 576 (1913).
2) Blumann u. Zeitschel, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 2590 (1911).
3) Euler, Ber. d. d. chem. Ges. **40**. 1760 (1907).

Alkohol $C_{15}H_{30}O$ nachgewiesen. Alkohole $C_{15}H_{26}O$ stehen den Terpenen, und zwar den Sesquiterpenen nahe.

Farnesol, $C_{15}H_{26}O$, $[(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 OH]$[1], scheint ziemlich verbreitet zu sein; in Blütenölen von Akazien, Linden, in Rosenöl.

Nerolidol, $C_{15}H_{26}O$, im Orangenblütenöl.

Doremol, $C_{15}H_{28}O$, in Form des Acetats im Ammoniakgummiöl.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, früher nur als Bestandteil gewisser tierischer Lipoide bekannt (Sperma ceti = Walrat, der Hauptsache nach aus Cetin = Cetylester der Palmitinsäure bestehend). Nach Power und Rogerson (1910) findet sich Cetylalkohol im Jalapenharz, nach Power und Salway (1914) vielleicht als Glucosid in der Sarsaparillwurzel. Roenisch (1916) gab ihn für Ammoniakgummiöl an. F. 48°.

Der als Ficocerylalkohol, $C_{17}H_{28}O$, bezeichnete Alkohol des Gondangwachses ist nach Ultée (1915) identisch mit β-Amyrin.

Im sogenannten Japantalg soll ein Alkohol $C_{19}H_{40}O$ vorkommen, F. 65°. Von den Eikosylalkoholen, $C_{20}H_{42}O$, ist einer nur im Tierreich nachgewiesen, ein anderer kann durch Reduktion der Arachinsäure gewonnen werden, ein dritter bildet den Hauptbestandteil des Wachses der Palme Raphia Russia, F. 80°. Von diesem verschieden ist das Medicagol aus Blättern der Luzerne (Medicago sativa). F. ist ebenfalls 80°. Kp. 395°.

Von ungleich größerer Bedeutung und allgemeinster Verbreitung ist ein Eikosylenalkohol, das

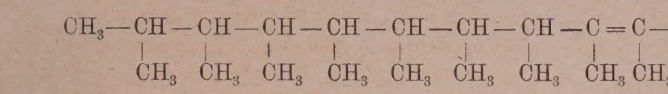
Phytol[2], $C_{20}H_{40}O$. Es ist eine stets vorhandene Komponente des Chlorophylls und macht ein Drittel von dessen Gewicht aus, oder genauer, das Chlorophyllgemisch, wie es in der lebenden Pflanze auftritt, enthält 32,66% Phytol. Es ist als Ester gebunden und wird bei der Spaltung des Chlorophylls durch das Enzym Chlorophyllase oder durch heiße Alkalien in Freiheit gesetzt. Der Phytolgehalt des Chlorophylls ist konstant. Phytolarme oder phytolfreie Präparate („kristallisiertes Chlorophyll") sind Kunstprodukte, die bei der Gewinnung denaturiert wurden. Das Phytol aller Pflanzen ist als identisch anzusehen. Es wird in der Natur wohl in noch größeren Mengen produziert als das Glycerin der Fette.

Phytol bildet ein farbloses, ziemlich dickes Öl, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. $Kp_{10} = 203°$. Es ist ein ungesättigter, aliphatischer, primärer Alkohol, addiert 2 Atome Brom, vereinigt sich leicht mit Ozon. Bei der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart

1) Kerschbaum, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 1732 (1913).

2) Willstätter u. Hocheder, Annal. d. Chem. **354**. 205. 244 (1907). — Willstätter, Mayer u. Hüni, ebd. **378**. 73 (1910).

von Platin entsteht der gesättigte Alkohol $C_{20}H_{42}O$, daneben der Stammkohlenwasserstoff Phytan, $C_{20}H_{42}$. Bei der Oxydation z. B. mit Chromsäure wird das Molekül stets zwischen dem 3. und 4. Kohlenstoffatom gespalten unter Bildung eines Ketons $C_{17}H_{34}O$. Die Konstitution des Phytols ist im einzelnen noch nicht sicher. Die Kette ist jedenfalls stark verzweigt und die folgende gleichmäßige Anordnung der Methylgruppen gibt ein Bild der wahrscheinlichen Struktur:



Eine Reihe von Étard dargestellter Blattalkohole sollen im folgenden nur aufgezählt werden. Ob es sich tatsächlich um einheitliche und voneinander verschiedene Produkte handelt, erscheint recht fraglich. Ihre Zusammensetzung ist jener des Phytols vielfach sehr ähnlich. Étard hat später auch das Vorkommen einer großen Anzahl verschiedener Chlorophylle angegeben, was heute durch die Untersuchungen von Willstätter endgültig widerlegt ist.

Populol, $C_{15}H_{32}O$, aus Populus helvetica.
Loliol, $C_{16}H_{34}O$, aus Lolium perenne.
Aspidiol, $C_{16}H_{32}O$, aus Aspidium filix femina.
Vitol, $C_{17}H_{34}O$, aus Vitis vinifera.
Stearylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, verbreitet.
Urticol, $C_{18}H_{36}O$, aus Urtica alba.
Cannabinol, $C_{19}H_{38}O$, aus Cannabis sativa.
Avenol, $C_{20}H_{42}O$, aus Avena sativa.
Hordeol, $C_{20}H_{42}O$, aus Hordeum vulgare.
Triticol. $C_{20}H_{42}O$, aus Triticum sativum.
Porrol, $C_{22}H_{46}O$, aus Allium porrum.
Neopopulol, $C_{35}H_{72}O$, aus Populus helvetica.
Trifoliol, $C_{35}H_{70}O$, aus Trifolium incarnatum.
Syringol, $C_{44}H_{90}O$, aus Syringa vulgaris.

Von anderen Autoren beschriebene Wachsalkohole: Cerosin, $C_{24}H_{48}O$, F. 82°, soll im Zuckerrohr auftreten neben der Cerosinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Die folgenden Alkohole werden meist von der analogen Säure und ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen begleitet.

Cerylalkohol, wahrscheinlich $C_{26}H_{54}O$, als Ester im Opiumwachs, Carnaubawachs, Japantalg, Palmwachs u. a. Nadeln. F. 79°. Ein isomerer oder homologer Alkohol begleitet ihn im Carnaubawachs (Isocerylalkohol).

Cluytylalkohol, $C_{28}H_{58}O$, in Cluytia similis. Blättchen. F. 82,5° (Tutin u. Clewer 1912).

Für Melissylalkohol (Myricylalkohol) sowie für das kürzlich auf-

gefundene Mesembrol[1] kommen die beiden Formeln $C_{31}H_{62}O$ oder $C_{31}H_{64}O$ (s. Melissinsäure S. 106) in Betracht. Melissylalkohol, F. 88°, ist recht verbreitet, Mesembrol, F. 73—74°, wurde in der Channa von Mesembrianthemumarten gefunden.

Laccerol, $C_{32}H_{66}O$, im Stocklack, F. 88°; Psyllostearylalkohol (Psyllylalkohol), $C_{33}H_{68}O$, im Psyllawachs und Hummelwachs, F. 69°; beide sind Insektenwachsalkohole. Incarnatylalkohol, $C_{34}H_{70}O$, im Wachs der Blüten von Trifolium incarnatum (Rogerson 1910).

Als höchstmolekularer Alkohol wurde schließlich der Tarchonylalkohol, $C_{50}H_{102}O$(?), angegeben; aus den Blättern von Tarchonanthus camphoratus. F. 82° (Canzoneri u. Spica 1882).

Kohlenwasserstoffe.

Mit Ausnahme des Methans, CH_4, das ein Stoffwechselprodukt niederer Organismen ist (Methangärung), sind die einfachsten gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei lebenden Organismen niemals nachgewiesen worden. Vereinzelt treten aliphatische Kohlenwasserstoffe, C_7, C_{15} oder höhere auf; auch zwei aliphatische Terpene $C_{10}H_{16}$ sind bekannt. Sehr verbreitet und neuerdings vielfach nachgewiesen sind die Kohlenwasserstoffe von C_{27} an bis C_{32} und höher. Sie begleiten die verwandten Säuren und Alkohole in vielen Wachsen.

n-Heptan, C_7H_{16}, $[CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3]$, dürfte ein primärer Pflanzenstoff sein. Wurde mehrfach im Harzdestillat von Pinus Sabiniana, Pinus Jeffreyi und anderer Nadelhölzer nachgewiesen. Flüssig. Kp. 98°.

Myrcen, $C_{10}H_{16}$, $[(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : (CH_2) \cdot CH : CH_2]$, aliphatisches Terpen im Bayöl von Myrcia acris, Hauptbestandteil des flüchtigen Öls der Blätter von Barosma venusta, im ätherischen Öl von Lippia citriodora, in jenem der Sassafrasblätter, im Hopfenöl. Inaktiv. Kp. 166°.

Ocimen, $C_{10}H_{16}$ $[(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH_2]$, im Basilikumöl von Ocimum basilicum, im Estragonöl.

Pentadekan, $C_{15}H_{32}$, in Kämpferiaarten, wahrscheinlich normal. F. 10°.

Hexadekan, $C_{16}H_{34}$, in den festen Anteilen des Rosenöls.

Aplotaxen, $C_{17}H_{28}$, vierfach ungesättigter Kohlenwasserstoff aus Costoswurzelöl (Semmler u. Feldstein 1914). Kp_{11}. 153—155°. Normal konstituiert, zwei Doppelbindungen sind konjugiert. Völlige Reduktion liefert n-Heptadekan.

Octodekan, $C_{18}H_{38}$, aus unreinem Solanin s. aus Solanum sodomaeum als anhaftende Verunreinigung gewonnen.[2] Nadeln. F. 58—60°. Das normale Octodekan schmilzt bei 28°.

---

1) Hartwich u. Zwicky, Apothek.-Zeitg. **29**. 925 (1914).
2) Oddo u. Cesaris, Gazz. chim. ital. **44**. I. 680 (1914).

Bryonan, Lauran[1], $C_{20}H_{42}$, in den Blättern von Bryonia dioica, im Lorbeersaft. Nadeln. F. 69°.

Heptakosan, $C_{27}H_{56}$, im amerikanischen Tabak, Lippia scuberrima, Tussilago farfara, wahrscheinlich auch im Neroliöl. Hexagonale Blättchen. F. 57—59°.

Ceroten, $C_{27}H_{54}$(?), in der Cuticula der Gräser.

Octokosan[2], $C_{28}H_{58}$, in Antennaria dioica, F. 64—66°, Tilia europaea. F. 54—56°.

Mesembren, $C_{28}H_{56}$, in der Channa von Mesembrianthemumarten. Farblose Tafeln. F. 68—69°.

Ein weiterer Kohlenwasserstoff der Formel C_nH_{2n} von unbekanntem Molekulargewicht, F. 64°, im dalmatinischen Insektenpulver.

Nonokosan, $C_{29}H_{60}$, aus Matricaria chamomilla, F. 52—54°.

Triakontan, $C_{30}H_{62}$, aus Arnica montana, Linaria vulgaris, Anthemis nobilis, Solanum angustifolium. Glänzende, hexagonale Blättchen. F. 62—64°.

Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$, aus Lippia scaberrima, Tabak, Gymnema silvestre, Prunus serotina, Clematis vitalba, Blüten von Trifolium incarnatum, Zygademus intermedius, Insektenwachs. F. 68°.

Dotriakontan, $C_{32}H_{66}$, aus Semen contra, Candelillawachs, Prunus serotina. F. 55—58°.

Pentatriakontan, $C_{35}H_{72}$, aus Eriodictyon, Buphane disticha. F. 75°.

Höher molekulare, stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Ilicen, $C_{35}H_{60}$, die Carotene, $C_{40}H_{56}$, dürften alle cyklisch sein.

Mehrwertige aliphatische Verbindungen höherer Ordnung.

Dicarbonsäuren und deren Oxy- und Aminoderivate.

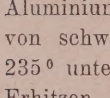
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, [$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$], durch Destillation von Bernstein von Liebig und Wöhler (1827) erhalten. Sie gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren. Bei Compositen, Papaveraceen nachgewiesen, in vielen Früchten, Johannis-, Stachelbeeren, unreifen Weintrauben, Äpfeln, Tomaten, Bananen, in Flechten, Pilzen (Mutterkorn, Hefe). Sie fehlt nie unter den Produkten der alkoholischen Gärung (0,4—0,7%), entsteht im Stoffwechsel vieler Bakterien, bei der Fäulnis von Eiweiß und Eiweißbausteinen, wie Glutaminsäure, Asparaginsäure. Nach F. Ehrlich[3] ist die bei der Gärung des Zuckers durch Hefe gebildete Bernsteinsäure aus Glutaminsäure, wahrscheinlich über Oxyglutarsäure und den Halbaldehyd der Bernsteinsäure hervorgegangen. Zur Gewin-

1) Matthes u. Sander, Arch. d. Pharm. **246**. 165 (1908).

2) Wahrscheinlich kommen Isomere vor. Über die höheren Kohlenwasserstoffe siehe besonders Klopp, Garnier u. Ehrwein, Bullet. Soc. Chim. **1910**. 940.

3) F. Ehrlich, Biochem. Zeitschr. **18**. 391 (1909).

nung der Bernsteinsäure geht man vom äpfelsauren Kalk aus, der durch Gärung oder Reduktion mit HJ in das bernsteinsaure Salz (Succinat) übergeführt wird. Succinate sind auch natürlich festgestellt, so das Aluminiumsalz in Orites excelsa. Bernsteinsäure bildet monokline Säulen von schwach saurem, unangenehmem Geschmack. F. 185. Siedet bei 235° unter Bildung des Anhydrids; das saure Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen Succinimid. Durch diese Reaktion steht die Bernsteinsäure,



die selbst als Muttersubstanz wichtiger Pflanzensäuren erscheint, mit heterocyklischen Pflanzenstoffen, Basen und komplizierteren Alkaloiden, auch mit dem Chlorophyll in chemischer Relation.

Äpfelsäure, $C_4H_6O_5$, [COOH·CHOH·CH_2·COOH], Oxybernsteinsäure, von Scheele 1785 entdeckt, ist frei oder als Salz (Malat), besonders an Kalium oder Calcium gebunden, sehr verbreitet. Man findet drei stereoisomere Formen: 1. die gewöhnliche, am häufigsten nachgewiesene ist die l-Form, in verdünnter Lösung linksdrehend, wird bei steigender Konzentration rechtsdrehend; 2. die d, l- oder racemische Äpfelsäure, ist darstellbar aus Bernsteinsäure, Fumarsäure, Traubensäure, kommt auch in Blättern von Fraxinus excelsior vor; 3. die Crassulaceen-Äpfelsäure in Crassulaceenarten, ist in verdünnter Lösung rechtsdrehend, die Lösung wird beim Eindampfen linksdrehend. Sie ist eigentümlicherweise nicht der Antipode der l-Form; es liegt hier vielmehr ein Ausnahmefall vor, dessen befriedigende theoretische Deutung noch aussteht.

l-Äpfelsäure tritt besonders reichlich auf in unreifen Äpfeln, unreifen Vogelbeeren, im Saft des Zuckerahorns, ferner in Weintrauben, Kirschen, Rheumarten, Erdbeeren, Heidelbeeren, Tomaten usw.; in Farnen, Pilzen. In unreifen Früchten scheint sie ständig aufzutreten, ferner enthalten Milchsäfte oft Äpfelsäure. Die Blätter der Crassulaceen können bis 30% der charakteristischen Form enthalten.

Äpfelsäure bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, zerfließliche Kristalle, in Äther wenig löslich. F. 100°. Geht bei stärkerem Erhitzen in Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid über (s. S. 64).

Fumarsäure, $C_4H_4O_4$, [COOH·CH=CH·COOH], in Fumariaceen und Papaveraceen, im isländischen Moos und vielen anderen Flechten, wurde daher auch als Flechtensäure bezeichnet; in Pilzen (Champignon, Fliegenpilz, Trüffel) meist als Kalksalz. Tritt im Stoffwechsel von Schimmelpilzen (Mucor stolonifer) auf, in welchem sie aus Glucose oder Fructose gebildet wird.[1] Bildet kleine, sauer schmeckende Prismen, sublimiert gegen 200° unter Bildung von Maleïnsäureanhydrid. In kaltem Wasser kaum löslich.

1) F. Ehrlich, Ber. d. d. chem. Ges. 44. 3737 (1911).

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$, [$COOH \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$]. Die natürliche oder l-Form ist bisher selten frei gefunden worden, so in Bohnen- und Kürbiskeimlingen, in Maulbeerblättern, in der Melasse (Scheibler 1866), hier jedenfalls aus dem Asparagin gebildet. Entsteht leicht aus dem ungemein verbreiteten Asparagin. Nie fehlendes Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe; meist nur in geringer Ausbeute isoliert, doch dürfte der Gehalt der Eiweißstoffe an Asparaginsäure mindestens doppelt so groß sein, als die erhaltenen Werte angeben.[1] Bei der Fäulnis entsteht Bernsteinsäure. Rhombische Tafeln. F. 271°. Alkalische Lösungen sind linksdrehend, mineralsaure rechtsdrehend; kalte wässerige Lösungen rechtsdrehend, heiße linksdrehend.

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$, [$COOH \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$], Säureamid der Asparaginsäure. Entdeckt in Spargelschößlingen (Asparagus officinalis) 1805 von Robiquet. Seither in einer sehr großen Zahl von Pflanzen gefunden, besonders in unterirdischen Organen, in Knospen, Laubtrieben; besonders reichlich in etiolierten Keimpflanzen. Die natürliche Form ist linksdrehend, wenigstens in wässeriger oder alkalischer Lösung. Nach Piutti soll in Wickenkeimpflanzen auch die l-Form auftreten; nach Pringsheim[2] dürfte diese erst sekundär durch Racemisation und fraktionierte Kristallisation entstanden sein. Asparagin bildet große rhombische Kristalle, die in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich sind.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$, [$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$], Dioxybernsteinsäure; von den vier Modifikationen, d-, l-, d, l- und Mesoweinsäure (intramolekular kompensierte Form), findet man die d- oder Rechts-Weinsäure und die d, l-Weinsäure oder Traubensäure in der Natur. d-Weinsäure, Acidum tartaricum, von Scheele 1769 entdeckt, gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren, kommt sowohl frei wie an Kalium oder Calcium gebunden vor. So in den Trauben; bei der Gärung scheidet sie sich in Form des besonders in Alkohol kaum löslichen sauren Kalisalzes, des Weinsteins, aus, daher auch Weinsteinsäure genannt. Sie tritt besonders in Früchten auf (Vogelbeeren, Ananas), aber auch in Wurzeln (Rübe, Löwenzahn), Knollen (Kartoffel, Helianthus), in Samen, Blättern, ferner in niederen Pflanzen wie Lycopodium, in Flechten, Pilzen. Sie bildet durchsichtige, monokline Prismen von rein saurem Geschmack; in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol gut löslich. F. 170°. Sie entsteht auch bei der künstlichen Oxydation von Kohlenhydraten. Die Traubensäure, Acidum racemicum, racemische Weinsäure, kristallisiert mit 1 Mol. H_2O, bildet trikline, verwitternde Kristalle, die in Wasser schwerer löslich sind als die d-Form. Begleitet die Weinsäure im Traubensaft. F. 206°.

1) Abderhalden u. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chem. 74. 445 (1911).
2) Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chem. 65. 89 (1910).

Glutarsäure, $C_5H_8O_4$, $[COOH \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH]$, ist im Rübensaft nachgewiesen. Prismen, F. 97°.

Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$, $[COOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH]$, in der Rübenmelasse (v. Lippmann 1882); entsteht aus Glutaminsäure und salpetriger Säure; dürfte durch Hydrolyse von Glutamin und Glutaminsäure (Desamidierung) in der Pflanze entstehen und könnte somit als intermediäres Stoffwechselprodukt auftreten. Sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche, zerfließliche Kristalle. F. 72°.

Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$, $[COOH \cdot CHNH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH]$, entdeckt 1866 von Ritthausen unter den Spaltungsprodukten von pflanzlichen Eiweißstoffen, 1869 von Scheibler in der Zuckerrübenmelasse aufgefunden. Das Vorkommen freier Glutaminsäure in Pflanzenextrakten ist angegeben worden, ist auch sehr wahrscheinlich, läßt sich aber schwer sicherstellen, da sie sehr leicht aus dem sehr verbreiteten Glutamin entsteht. Die Glutaminsäure fehlt keinem echten Eiweißkörper und findet sich speziell in einigen pflanzlichen Proteinen in weit höherem Prozentsatz als sonst ein Eiweißbaustein. Besonders reich an dieser Aminosäure sind die in verdünntem Alkohol löslichen Gliadine, die wie das Weizengliadin über 43% Glutaminsäure enthalten können. Das Vorwiegen dieses Bausteins der Eiweißkörper in unseren wichtigsten pflanzlichen Nahrungsmitteln ist einer der Hauptgründe der physiologischen Minderwertigkeit derselben gegenüber tierischem Eiweiß. Nach Thomas (1909) beträgt die „biologische Wertigkeit" des Weizenmehls nur 40%.

Die natürliche Glutaminsäure ist rechtsdrehend, sie bildet rhombische Kristalle, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser schwer löslich.

Glutamin, $C_5H_{10}N_2O_3$, $[COOH \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2]$, Amid der Glutaminsäure, entdeckt von E. Schulze und Barbieri in Kürbiskeimlingen (1877), ist von E. Schulze aus einer großen Zahl von Pflanzen dargestellt worden. Es ist ähnlich verbreitet wie Asparagin, tritt mitunter gemeinsam mit diesem auf (Sellerieknollen, Möhren, Helianthuskeimpflanzen); der Gehalt an Asparagin oder Glutamin scheint mit der Kultur sich zu ändern (Zuckerrübensaft, Kürbis, Fichtenkeimlinge). Über die Verbreitung von Asparagin und Glutamin siehe besonders A Stieger.[1]

Es findet sich in den verschiedensten Pflanzenteilen, in Pflanzen verschiedener Familien, auch in vielen Gymnospermen. Dürfte aber doch nicht allgemein verbreitet sein. Es ist sehr leicht veränderlich und geht schon beim Erwärmen mit Wasser allmählich in Glutaminsäure über. Es ist rechtsdrehend. Verschiedene Präparate gaben wechselnde Werte für die spezifische Drehung, weshalb das Vorkommen weiterer ähnlicher Amide vermutet wurde, die das isolierte Glutamin verunreinigt

1) A. Stieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 86. 245 (1913).

hätten. Eine nähere Prüfung[1] zeigte indessen, daß keine Ursache vorliegt, noch unbekannte Begleiter des Glutamins anzunehmen. Die ungleichen Werte der optischen Drehung erklären sich aus der Beimengung an Glutaminsäure, die die Präparate enthalten können. Das bei der Hydrolyse zunächst gebildete glutaminsaure Ammonium ist linksdrehend; es verliert beim Eindunsten Ammoniak und geht in die rechtsdrehende freie Säure über. Glutamin bildet rhombische Tafeln, in Wasser wenig löslich (1:25 bei Zimmertemperatur).[2]

Trioxyglutarsäure ist das Oxydationsprodukt von Aldopentosen. Alle 5 theoretisch abgeleiteten Stereoisomere sind bekannt. Bisher ist aber keines derselben natürlich aufgefunden worden; ihr Auftreten ist aber nicht unwahrscheinlich, da neuerdings ein analoges Oxydationsprodukt von Hexosen nachgewiesen wurde (s. Zuckersäure). Trioxyglutarsäuren entsprechen der Formel: $COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot COOH$.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, $[COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH]$, fand v. Lippmann (1882) im Rübensaft. F. 153°. In Wasser wenig lösliche Prismen oder Tafeln.

Tetraoxyadipinsäuren sind wichtig als Oxydationsprodukte von Kohlenhydraten. Von den zahlreichen und durchgehends bekannten Stereoisomeren der Formel $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$ sind besonders bemerkenswert die Zuckersäure und die Schleimsäure.

d-Zuckersäure, als Magnesiumsalz im Milchsaft von Ficus elastica[3], entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Traubenzucker, Stärke mit Salpetersäure. Zerfließlich.

Schleimsäure, optisch inaktiv durch symmetrischen Bau des Moleküls. In Wasser schwer lösliches kristallinisches Pulver. Oxydationsprodukt von Galaktose, galaktosehaltigen Kohlenhydraten und „Glucosiden", wie Milchzucker, Pflanzenschleimen, Gummi, Phosphatiden. Bei der trockenen Destillation geht sie in Furanverbindungen über (Brenzschleimsäure oder Furancarbonsäure).

Die höheren Homologen von Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure sind bisher nicht aufgefunden. Die Pimelinsäure, $COOH(CH_2)_5COOH$, entsteht unter anderem, was von größerem Interesse ist, durch kräftige Reduktion der Salicylsäure, ein bemerkenswerter Übergang eines verbreiteten Benzolderivats in eine aliphatische Verbindung. Das nächsthöhere Homologe, die Korksäure, $COOH \cdot (CH_2)_6COOH$, entsteht bei der Oxydation der Korksubstanz und ist kürzlich im Tierreich nachgewiesen

1) E. Schulze u. Trier, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 257 (1912). — Landwirtsch. Versuchsst. **77**. 1 (1912).

2) Über die Rolle des Glutamins im Tierkörper s. Thierfelder u. Sherwin, Zeitschr. f. physiol. Chem. **94**. 1 (1915).

3) Gorter, Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**. 281 (1912).

worden anläßlich der Untersuchung des Krötengifts (Wieland und Weil 1913).

Azelainsäure, $COOH(CH_2)_7 \cdot COOH$, und Sebacinsäure, $COOH(CH_2)_8 COOH$, entstehen beim Ranzigwerden der Fette oder bei deren Oxydation mit Salpetersäure.

Eine natürlich auftretende Säure dieser Reihe ist noch die

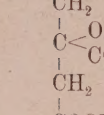
Thapsiasäure, $C_{16}H_{30}O_4$, $[COOH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH]$, in den Wurzeln von Thapsia garganica, neben Juniperinsäure, aus welcher sie durch Oxydation erhalten werden kann; in Coniferenwachsen (Estoliden s. d.). Kristallschuppen. F. 124°.

Japansäuren, Säuren des Japantalgs, des Fettes aus dem Fruchtfleisch und den Samen des japanischen Wachsbaums von Rhus succedanea und verwandten Arten. Nach Schaal[1] sind neben der schon früher beschriebenen Japansäure, die aber nicht die Zusammensetzung $C_{22}H_{42}O_4$ haben soll, sondern $C_{21}H_{40}O_4$, $[C_{19}H_{38}(COOH)_2]$, noch deren niedere Homologe vorhanden: $C_{18}H_{36}(COOH)_2$ und $C_{17}H_{34}(COOH)_2$. Dies ist der einzige bisher bekannte Fall, in dem sich Dicarbonsäuren als Glycerinester am Aufbau von Fetten beteiligen. Japansäure, F. 117°.

Tricarbonsäuren. Gruppe der Zitronensäure.

Tricarballylsäure, $C_6H_8O_6$, $[COOH \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH]$; der Name ist abgeleitet von der Formel $C_3H_5(COOH)_3$. Von E. v. Lippmann aufgefunden in unreifen Rüben, in Verdampfungsapparaten der Zuckerfabriken, im Safte des Zuckerahorns.[2] Rhombische Prismen, löslich in Wasser, Alkohol. F. 165°.

Zitronensäure, Oxytricarballylsäure, Acidum citricum, $C_6H_8O_7$,



entdeckt 1784 von Scheele, ist sehr verbreitet (bei Wehmer 120 Fundorte); im Zitronensaft zu ca. 8%, in Citrusarten, Preißelbeeren, Moosbeeren, Heidelbeeren, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Himbeeren usw.; auch als Salz gebunden an Ca oder K wie in der Zuckerrübe, Tabak; ferner in Pilzen. Sie entsteht durch die Zitronensäuregärung von Zucker, Glycerin durch Schimmelpilze, besonders der sogenannten Citromycesarten C. Pfefferianus und C. glaber (Wehmer 1893), die auch zur technischen Gewinnung von Zitronensäure herangezogen wurden. Rhombische Prismen mit 1 Mol. H_2O. In Wasser und Alkohol löslich. F. 153°. Inaktiv. Bei 175° geht sie unter Wasserabspaltung über in

Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, $[COOH \cdot CH_2 \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH]$, in Aconitumarten von Braconnot 1808 entdeckt, ist öfters frei und als Ca-Salz nachgewiesen worden, so im Safte des Zuckerrohrs und der Zuckerrübe, im Kraut des Feldrittersporns, in Schachtelhalmen u. a. Blättchen. F. 191°. In Wasser löslich, starke Säure.

1) Schaal, Ber. d. d. chem. Ges. **40**. 4784 (1907).
2) E. v. Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 3094 (1914).

Oxyzitronensäure, $C_6H_8O_8$, [COOH·CH_2·C(OH)·(COOH)·CH(OH)·COOH], im Rübensaft (v. Lippmann, 1883). In Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Inaktiv.

Nach Savary (1884) ist im Rübensaft noch eine weitere Säure enthalten, die bei der Reduktion in Oxyzitronensäure übergeht. Dieser Verbindung, Atripasäure, soll die Formel $C_6H_6O_{12} + 6H_2O$ (?) zukommen.

Keton- und Aldehydsäuren.

Derartige Säuren sind bis vor kurzem in den höheren Ordnungen biogener aliphatischer Verbindungen nicht angetroffen worden. Die Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$, tritt nicht natürlich auf, entsteht aber leicht beim Kochen von zusammengesetzten Kohlenhydraten, wie Rohrzucker, Cellulose, Stärke, Gummi mit verdünnten Säuren. Auch beim Abbau des Kautschuks mit Ozon. Nach Borsche[1] soll der Mekonsäure, $C_7H_4O_7 + 3H_2O$, die im Milchsaft von Papaveraceen auftritt und bei der technischen Gewinnung der Opiumalkaloide als Nebenprodukt leicht gewonnen werden kann, nicht die bisher angenommene Konstitution einer Oxydicarbonsäure des γ-Pyrons zukommen (s. heterocyklische Verbindungen), sondern die eines Dihydrats der Oxyacetondioxalsäure: HOOC·$C(OH)_2$·CH_2·CO·CH·(OH)·$C(OH)_2$·COOH.

Neuerdings wurde gefunden, daß den Kohlenhydraten nahestehende mehrwertige Aldehydalkoholsäuren recht verbreitet sind. Es war dies vorauszusehen, da gewisse, den Kohlenhydraten verwandte Verbindungen sich von diesen nur durch saure Gruppen unterschieden. Es handelt sich, wie man nunmehr weiß, um Galakturon- und Glukuronsäure, welche aber auch am Aufbau gewisser Glukoside sich beteiligen.

Glukuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, [CHO·$(CHOH)_4$·COOH], in gepaarter Form im Harn und Blut schon lange bekannt. Im Pflanzenreich zuerst von Tollens (1900) im Tragant vermutet, dann von Tschirch und Gauchmann (1908) als Spaltungsprodukt des Glycyrrhizins aufgefunden, seither wiederholt nachgewiesen: als Hydrolysenprodukt des Skutellarins, des Jegosaponins, des sauren Saponins (Glucoronids) der Zuckerrübe. Im freien Zustand im wässerigen Auszug des Savoyerkohls (Busolt 1914). Diese Angaben werden aber durch neue Entdeckungen von F. Ehrlich[2] wohl modifiziert werden müssen. Ehrlich fand als Spaltungsprodukt der Pektinstoffe d-Galakturonsäure, die er auch bei der Hydrolyse von Tragant, Gummi, Pflanzenschleimen antraf. Ehrlich meint daher, daß es sich auch in den anderen Fällen, z. B. bei den Saponinen, eher um die isomere Galakturonsäure handeln dürfte, die

1) Borsche, Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 2538 (1916).
2) F. Ehrlich, Chem.-Zeitg. **41**. 197 (1917).

sich auch am Aufbau der sogenannten Pentosane hervorragend beteilige. Über das freie Vorkommen eines Isomeren der Glukuronsäure hat kurz vor Ehrlich auch Suarez[1] berichtet, der im Zitronensaft eine „Aldehydschleimsäure" auffand, offenbar die bei der Oxydation in Schleimsäure übergehende und dadurch von Glukuronsäure unterscheidbare d-Galakturonsäure. Galakturonsäure bildet auch schlechter kristallisierende Derivate. Glukuronsäure ist sirupös, schmeckt gleichzeitig süß und bitter. F. 175°. Rechtsdrehend. Durch Fäulnisbakterien wird sie in l-Xylose übergeführt.

Oxy- und Aminomonocarbonsäuren.

Normale Oxysäuren der Ordnungen C_4, C_5, C_6 sind bisher nicht in Pflanzen gefunden worden. Die bereits erwähnte Parasorbinsäure ist das Lacton einer ungesättigten δ-Oxycapronsäure. Erst von C_{12} angefangen, treten Monooxysäuren auf. Die niedermolekularen Oxysäuren kommen als Stoffwechselprodukte immerhin in Frage, da die entsprechenden Aminoverbindungen als Eiweißbausteine von allgemeiner Verbreitung sind. Eine α-Methyl-β-Oxybuttersäure, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot COOH$, ist als Spaltungsprodukt von Convolvulin und Jalapin angegeben worden. Sie geht durch Abspaltung von H_2O leicht in die verbreitete Tiglinsäure über, ist also möglicherweise deren Muttersubstanz.

Aminobuttersäuren, $C_4H_9NO_2$. α-Aminobuttersäure ist vielleicht ein Bestandteil der Eiweißstoffe; sie wurde aus pflanzlichem Material noch nicht gewonnen, wohl aber bei der Hydrolyse von Casein.[2] Auf das natürliche Vorkommen der rechtsdrehenden normalen Säure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ deutet die Tatsache, daß diese Verbindung von Hefe leichter angegriffen wird wie die l-Form.[3] Die β-Aminobuttersäure tritt nicht natürlich auf, die β-Oxybuttersäure gehört zu den sogenannten „Acetonkörpern" des tierischen Harns. γ-Aminobuttersäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus Glutaminsäure durch gewisse Bakterien, scheint aber kein regelmäßiges Abbauprodukt derselben zu sein.[4]

Aminovaleriansäuren, $C_5H_{11}NO_2$. Valin, α-Aminoisovaleriansäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$, ständiges Spaltungsprodukt der Eiweißkörper; frei in Keimpflanzen mehrfach beobachtet (E. Schulze). Besonders reich an Valin sind die Eiweißkörper (Globulin) der Leinsamen (12,7 %); auch aus Pilzeiweiß wurde es erhalten. Glänzende Blättchen.

1) Suarez, Chem.-Zeitg. **41**. 87 (1917).

2) Foreman, Biochem. Zeitschr. **56**. 1 (1913). — Abderhalden und Weil, Zeitschr. f. physiol. Chem. **84**. 39 (1913).

3) Abderhalden u. Mitarb., Zeitschr. f. physiol. Chem. **72**. 24 (1911).

4) Ackermann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **69**. 273 (1910). — Abderhalden u. Mitarb., ebd. **85**. 131 (1913).

F. 315° unter Zersetzung. Rechtsdrehend. Schwach süß schmeckend. Die normale α-Aminovaleriansäure ist mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen, begleitet aber vielleicht das Valin.[1]

δ-Aminovaleriansäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht bei der Fäulnis von Prolin, daher auch von Eiweiß.[2] Perlmutterglänzende Blättchen. F. 156°.

Ornithin, α, δ-Diaminovaleriansäure, $C_5H_{12}N_2O_2$, Spaltungsprodukt des Arginins, ist frei noch nicht nachgewiesen. Alkalisch reagierende nicht kristallisierende Substanz; in saurer Lösung rechtsdrehend.

Arginin, δ-Guanidin-α-aminovaleriansäure, $C_6H_{14}N_4O_2$. Entdeckt von E. Schulze und Steiger in den Cotyledonen etiolierter Lupinenkeimlinge (1886), allgemein verbreitetes Spaltungsprodukt von Eiweißstoffen. Frei sehr häufig in Pflanzenextrakten angetroffen, reichlich besonders in Keimpflanzen von Coniferen, in zahlreichen Wurzeln und Knollen, Topinambur, Kartoffel, Dahlie, Stachys, Zichorie, Kohlrübe, Zuckerrübe, Schwarzwurzeln u. a. In ungekeimten Samen meist nur sehr geringe Mengen. Weitere Fundorte mit Ausbeuteangaben s. A. Stieger.[3] Unter den bisher untersuchten Eiweißstoffen sind besonders die Edestine und die Samenproteine von Coniferen argininreich (10—15%). Noch weit argininreicher sind Protamine des Fischspermas; pflanzliche Protamine sind noch unbekannt. Arginin zerfällt beim Kochen mit Laugen oder unter der Einwirkung von Arginase nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Arginin}}{H_2N{-}\overset{\overset{\|}{NH}}{C}{-}NH{\cdot}(CH_2)_3{\cdot}\overset{\overset{|}{NH_2}}{CH}{\cdot}COOH} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{H_2N{-}\overset{\overset{|}{NH_2}}{CO}} + \underset{\text{Ornithin}}{H_2N{\cdot}(CH_2)_3{\cdot}\overset{\overset{|}{NH_2}}{CH}{\cdot}COOH}$$

Arginin erhielt seinen Namen von der silberweißen Farbe seines Nitrats. Die freie Verbindung bildet Drusen von dünnen Prismen. Leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion. F. 207°. In saurer Lösung rechtsdrehend.

Aminocapronsäuren, $C_6H_{13}NO_2$. n-α-Aminocapronsäure, Caprin, Norleucin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$. Bisher nur als Spaltungsprodukt von Eiweißkörpern der Nervensubstanz nachgewiesen.[4] Rechtsdrehend. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; schmilzt gegen 300°.

Leucin, α-Aminoisobutylessigsäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$. Entdeckt 1818 von Proust; im Pflanzenreich zuerst in Chenopodium-

1) Foreman, Biochem. Zeitschr. **56**. 1 (1913). — Abderhalden und Weil, Zeitschr. f. physiol. Chem. **84**. 39 (1913).

2) Ackermann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **64**. 91 (1910). — Zeitschr. f. Biol **57**. 104 (1911). — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **37**. 490 (1911).

3) A. Stieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. **86**. 245 (1913).

4) Abderhalden u. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chem. **81**. 207 (1912); **84**. 39 (1913).

arten gefunden (Chenopodin), von v. Gorup-Besanez 1874 aus Wickenkeimlingen isoliert und als Leucin erkannt. Als Spaltungsprodukt der Proteine von Bopp (1849) erkannt. Frei in vielen Keimpflanzen nachgewiesen, in Knollen, Blütenknospen, auch in niederen und höheren Pilzen; dürfte allgemein verbreitet sein. Unter den Bausteinen der Proteine fehlt es nie, meist in größerer Menge vorhanden, um 10 %; im Zein ca. 20 %. Leucin bildet atlasglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen. Sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen, ohne zu schmelzen. F. 295° unter Zersetzung. In Wasser schwer löslich; die wässerige Lösung ist linksdrehend; die natürliche Form wird daher als l-Leucin bezeichnet, in saurer oder alkalischer Lösung dagegen rechtsdrehend.

Isoleucin, α-Aminomethyläthylpropionsäure, $(CH_3)\cdot(C_2H_5)\cdot CH\cdot CHNH_2\cdot COOH$. Entdeckt von F. Ehrlich (1903), ist ebenfalls ein Eiweißspaltungsprodukt. Wurde bei der Hydrolyse von Bakterieneiweiß, Eiweiß der Lupinensamen gefunden; frei in der Rübenmelasse, in Keimpflanzen. Bildet glänzende Blättchen, F. 280°. In Wasser leichter löslich wie Leucin. Rechtsdrehend.

Lysin, α, ε-Diaminocapronsäure, $C_6H_{14}N_2O_2$, $[NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHNH_2\cdot COOH]$. Entdeckt 1889 von Drechsel unter den Spaltungsprodukten der Proteine. Es fehlt in einigen Eiweißstoffen, so in den Gliadinen aus Weizen-(?) und Roggenmehl, dem Hordein, Zein. Frei in Keimpflanzen, in Kiefersamen, Kartoffelknollen. Vielleicht kommen auch isomere Lysine vor. Winterstein[1] erhielt eine solche Verbindung aus Ricinussameneiweiß. Ähnliche Verbindungen wurden auch aus tierischen Substanzen beschrieben, neuerdings aus Krabbenextrakt, das Kanirin[2], $C_6H_{14}N_2O_2$. Lysin ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es konnte noch nicht kristallisiert erhalten werden. Die Salze sind rechtsdrehend.

Sabininsäure, Oxylaurinsäure, $C_{12}H_{24}O_3$, $[CH_2OH\cdot(CH_2)_{10}\cdot COOH]$, ist ein Spaltungsprodukt der Coniferenwachse oder Estolide. Bemerkenswert ist die Stellung der Hydroxylgruppe bei dieser wie bei mehreren nachfolgenden Oxysäuren. Während die den Aminosäuren entsprechenden Oxysäuren (Milchsäure, Milchsäurederivate aus Tyrosin, Tryptophan usw.) die Hydroxylgruppe in Nachbarstellung zum Carboxyl aufweisen, ist sie hier endständig. Die aus diesen Verbindungen aufgebauten zusammengesetzten Moleküle bilden demzufolge sehr langgestreckte Ketten. Die Sabininsäure ist auch ein Spaltungsprodukt des Glukosids Convolvulin. Kristalle. F. 84°.

Oxymyristinsäure, $C_{14}H_{28}O_3$, im Sabadillsamen und im ätherischen Öl der Angelicafrüchte. Blättchen. F. 51°.

1) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. **45**. 69 (1905). — S. auch Osborne u. Mitarb., Americ. Journ. Physiol. **23**. 180 (1908).

2) Suzuki u. Mitarb., Journ. Agric. Tokyo **5**. 1 (1913).

Oxypentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_3$, im Öl der Angelicawurzel. Auch die Convolvulinolsäure der Jalapenglukoside ist eine isomere, wenn nicht die identische Verbindung. Nadeln. F. 84°.

Juniperinsäure, Oxypalmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_3$, $[CH_2OH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH]$, im Wachs der Nadeln von Juniperus Sabina und anderen Coniferen als Estolid. Kristalle. F. 95°.

Jalapinolsäure, $C_{16}H_{32}O_3$, $\left[\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH\right]$[1], entsteht bei der Hydrolyse der glukosidischen Verbindungen (Jalapin) des Jalapenharzes. Nadeln. F. 67°. Rechtsdrehend.

Turpetholsäure, $C_{16}H_{32}O_4$, Nadeln. F. 71°. Offenbar eine der vorigen nahestehende, aber noch nicht näher erforschte Dioxysäure, ist ebenfalls Spaltungsprodukt von Jalapenglukosiden (Turpethin von Ipomea turpethum).

Oxyhypogeasäure, $C_{16}H_{30}O_3$, ungesättigt, in alten Lycopodiumsporen nachgewiesen. F. 34°.

Suberinsäure, $C_{17}H_{30}O_3$, ist wahrscheinlich eine ungesättigte aliphatische Oxysäure, wie aus ihrem, dem Leinöl ähnlichen Verhalten beim Erhitzen geschlossen werden kann, ferner aus dem Umstand, daß auch andere Säuren aus Korksubstanz, die früher für cyklisch gehalten wurden, sich als aliphatisch erwiesen (s. Phellonsäure). Sie bildet den Hauptbestandteil der Fettsäuren aus Kork, im Kork von Quercus suber zu 36—40%. Fadenziehende, halbflüssige Substanz.

Oxystearinsäuren sind mehrfach nachgewiesen. Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$, im Ricinusöl F. 142°; in einer Bodenprobe fanden Schreiner und Shorey (1908) eine isomere 9, 10-Dioxysäure, F. gegen 100°, stereoisomer mit der synthetischen Säure aus Ölsäure. Die Säure löst sich in heißem Wasser, wie denn allgemein mit der Anzahl der Hydroxylgruppen die Löslichkeit in Wasser ansteigt. Eine Trioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_5$, F. 141°, ist im Traubenkernöl nachgewiesen.

Ricinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH]$, bildet als Glycerid den Hauptbestandteil des Ricinusöls. Auch in Polyporus officinalis nachgewiesen. Ungesättigt. F. 4—5°; rechtsdrehend. Leicht polymerisierbar.

Macilolsäure, $C_{20}H_{40}O_3$, $[CH_3 \cdot (CH_2)_{17} \cdot CHOH \cdot COOH]$, im Macis. Schuppen. F. 68°.

Phellonsäure, Oxybehensäure[2], $C_{22}H_{44}O_3$, in der Korksubstanz; kleine Nadeln. F. 96°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, die übrigens auch durch Oxydation von Ricinolsäure gewonnen werden kann.

---

1) Power u. Rogerson, Journ. Chem. Soc. **101**. 1 (1912).

2) Scurti u. Tommasi, Annali R. Stazione Chimico-Agraria Sperim. (2) **6**. 67 (1913).

Phloionsäure, in kleinen Mengen in manchen Korkarten; Zusammensetzung nicht sicher bekannt, vielleicht $C_{22}H_{40}O_7$. Könnte ein Oxydationsprodukt der vorigen sein. Nadeln. F. 120°.

Cerebronsäure[1], $C_{25}H_{50}O_3$, wahrscheinlich die α-Oxyverbindung des nächst höheren Homologen der Lignocerinsäure[2], somit nicht normal konstituiert. Neben ihrem Oxydationsprodukt Lignocerinsäure in faulem Eichenholz. Sonst bisher nur bei der Spaltung tierischer Cerebroside nachgewiesen. Aus Cerebron in rechtsdrehender Form, F. 106—108°; auch in inaktiver Form gefunden, F. 82—84°.

Oxycerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_3$, in Cocablättern. F. 82°.

Lanocerinsäurelacton, $C_{30}H_{58}O_3$, das Anhydrid der Lanocerinsäure aus dem Wollfett der Schafe (Darmstädter u. Lifschütz 1896), wurde von H. Meyer[3] im Candelillawachs von Euphorbia antisyphilitica nachgewiesen. Die Identität scheint noch nicht ganz sicher bewiesen zu sein. Jedenfalls sind auch hochmolekulare Oxyfettsäuren dem Pflanzen- und Tierreich gemeinsam

Zu den Bestandteilen von Insektenwachsen gehört auch die

Coccerinsäure, $C_{31}H_{62}O_3$, im Wachs der Cochenille an Cocceryl-alkohol gebunden.

Die natürlichen Polyoxycarbonsäuren treten sehr in den Hintergrund. Der früher erwähnten Trioxystearinsäure ließe sich die Tetraoxydecylsäure anreihen, die bei der Hydrolyse des Isoconvolvulins entstehen soll. Die Penton- und Hexonsäuren, Analoga der so verbreiteten Pentosen und Hexosen, sind bisher nur von theoretischem Interesse. Sie entstehen sowohl durch Reduktion der entsprechenden Dicarbonsäuren (z. B. Zuckersäuren), wie auch durch vorsichtige Oxydation von Zuckerarten, z. B. mit Bromwasser. Man hatte wohl das Vorkommen von Glukon-, Mannonsäure usw. erwartet, seitdem man aber weiß, daß die sauren Gruppen der Pektin-, Schleimstoffe, Gummisubstanzen den Aldehydsäuren zuzuschreiben sind, liegt kein Anzeichen für das natürliche Vorkommen solcher Polyoxycarbonsäuren vor.

Ehe zu der großen Gruppe der einfachen Kohlenhydrate übergegangen wird, sei bemerkt, daß Dicarbonylverbindungen höherer Ordnung unter den natürlichen aliphatischen Verbindungen nicht bekannt sind. Eine Ausnahme würde allerdings das Diketon Diacetyl, $C_4H_6O_2$, $[CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3]$, machen, das wiederholt in ätherischen Ölen (Nelkenöl, Kümmelöl, Cypressenöl, Sadebaumöl, Irisöl, Vetiveröl) aufgefunden wurde, aber schon der gleichzeitige Nachweis von Methylalkohol und

1) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chem. **44**. 366 (1905).

2) Levene u. West, Journ. Biolog. Chem. **18**. 477 (1914); **26**. 115 (1916). — Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chem. **95**. 161 (1916).

3) H. Meyer und Brod, Monatsh. f. Chem. **34**. 515 (1913). — H. Meyer und Soyka, ebd. **34**. 1159 (1913).

besonders von Furfurol in diesen Fällen zeigt, daß es sich um Produkte eines weitergehenden Abbaues handeln dürfte. Diacetyl bildet eine gelbgrüne Flüssigkeit, Kp. 88°. Die Dämpfe riechen chinonartig.

Aldehyd- und Ketonalkohole.

(Einfache Kohlenhydrate oder Monosaccharide.)

Literatur:

B. Tollens, Kurzes Lehrbuch der Kohlenhydrate. 3. Aufl. 1914.
E. Fr. Armstrong, Die einfachen Zuckerarten und die Glukoside. 1913.
E. Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. 1909.
E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl. 1904.

Als Kohlenhydrate bezeichnet man seit C. Schmidt (1844) zuckerähnliche Verbindungen bzw. solche, die bei der Hydrolyse in Zuckerarten zerfallen, wegen ihrer Zusammensetzung $(CH_2O)_x$ oder $C_x(H_2O)_y$, wonach diese Stoffe gleichsam aus Kohlenstoff und Wasser aufgebaut wären, also als Hydrate des Kohlenstoffs erscheinen. Man hat an dieser Bezeichnung festgehalten, die aber nur noch im beschränkten Maße im ursprünglichen Sinne ihre Berechtigung hat. Schon der Hinweis auf die Zuckerarten ist recht unbestimmt, da es ziemlich Geschmacksache ist, wie weit man einer Verbindung ihrer äußeren Eigenschaften wegen eine Ähnlichkeit mit Zucker zugestehen will. Wie es manche Verbindung gibt, deren Bruttoformel sie als Hydrat des Kohlenstoffs erscheinen ließe, ohne daß sie mit Zucker irgendwelche Ähnlichkeit besäße, so sind umgekehrt immer mehr Pflanzenstoffe und künstliche Verbindungen bekannt geworden, die der obigen Formel nicht entsprechen und doch noch den Kohlenhydraten zugezählt werden. Begreiflicherweise gibt es aber alle Übergänge in der äußeren Ähnlichkeit und der Zusammensetzung, so daß sich den Verbindungen, die noch allgemein den Kohlenhydraten zugezählt werden, auch solche anschließen, die von den verschiedenen Autoren ungleich bewertet werden.

Eine einigermaßen zufriedenstellende Definition für diesen allgemein verwendeten Begriff muß auf die Konstitution, die Art der Funktionen in erster Linie, Rücksicht nehmen. Wir wollen daher unter Kohlenhydraten aliphatische (Poly-)Alkohole verstehen mit einer Carbonylfunktion, sei es Aldehyd- oder Ketongruppe[1]; ferner die aus solchen Molekülen sich aufbauenden zusammengesetzten Verbindungen. Die einfachen Kohlenhydrate sowie die wenig hochmolekularen, aus wenigen Komponenten sich aufbauenden, daher mehr oder weniger leicht löslichen und süßschmeckenden werden als „Zucker“ den unlöslichen, wie Stärke Cellulose, gegenübergestellt.

1) Mit der Häufung der Hydroxylgruppen geht parallel die Löslichkeit in Wasser Unlöslichkeit in organischen Solventien, Süßigkeit.

Nicht zu den Kohlenhydraten zählen wir die den Zuckern in manchen Eigenschaften, speziell im Geschmack verwandten Polyalkohole oder „Zuckeralkohole", wie Mannit, Dulcit, auch dann nicht, wenn sie infolge cyklischer Struktur, wie beim Inosit, den wahren Zuckern isomer sind und somit der Kohlenhydratformel entsprechen.

Die einfachen Kohlenhydrate, auch Glukosen genannt, können nach mehreren Gesichtspunkten eingeteilt werden. Je nach Art der Carbonylfunktion in Aldehyd- und Ketonzucker (Aldo- und Ketoglukosen). Nach der Zahl der Funktionen in Triosen (s. S. 92), Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen. Höhere Zucker sind synthetisch dargestellt worden. Verbindungen mit weniger als drei Funktionen können allerdings nicht Aldehydpolyalkohole sein, doch gilt diese Definition für die Zucker nicht streng (s. Glykolaldehyd). In einigen wenigen Fällen hat man auch Methyläther von Kohlenhydraten aufgefunden. Diese, wie die Kernmethylverbindungen (s. Methylpentosen) entsprechen dann nicht der Kohlenhydratformel.

Ehe wir über die verbreiteten Zucker einiges Allgemeines aussagen, mögen die einfachsten Verbindungen, die eine Art Übergang zu den eigentlichen Kohlenhydraten darstellen und die sich den konstitutiven Merkmalen der übrigen wenig unterordnen, vorweggenommen werden.

Acetylmethylcarbinol, $C_4H_8O_2$, $[CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3]$, der dem oben genannten Diacetyl entsprechende Ketonalkohol, soll nach Brown (1906) in vergorenen Zuckerrohrsirupen auftreten; auch im Zideressig. Harden und Norris (1912) wiesen es unter den Abbauprodukten der Rhamnose durch Bakterien nach. Entsteht auch aus Mannit.

Tetrosen kennt man bisher nur als Spaltungsprodukte der kompliziert zusammengesetzten glukosidischen Herzgifte der Digitalisgruppe:

Digitoxose[1], $C_6H_{12}O_4$, $[CH_3 \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2 \cdot CHO]$, entsteht bei der Hydrolyse von Digitalin Arnaud und Digitoxin. Prismen, löslich in Wasser und Alkohol. Rechtsdrehend.

Cymarose[2], $C_7H_{14}O_4$, Zucker, gewonnen aus dem Cymarin des kanadischen Hanfs. Wahrscheinlich der Methyläther der Digitoxose.

Einen Übergang zu den Pentosen bildet die Oxymethyltetrose Apiose, $C_5H_{10}O_5$, $[CH_2OH \cdot CHOH \cdot C(OH) \cdot CHO]$, ein Spaltungsprodukt

$$\begin{array}{c} \\ CH_2OH \end{array}$$

des Petersilienglukosids Apigenin. Sirup. Inaktiv; nicht gärfähig.

Allgemeines über die einfachen Zucker. Die nähere Kenntnis einfacher Zucker, die man allmählich vom Rohrzucker unterscheiden lernte, datiert erst aus dem Anfang des 19. Jahrhunderts. Zwar erwähnte schon Glauber einen körnigen Zucker aus Rosinen, Honig, Kirschen

1) Kiliani, Arch. d. Pharm. **251**. 562 (1914).
2) Windaus, Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 979 (1915).

und Birnen, der wohl unreiner Traubenzucker gewesen sein wird, auch Marggraf (1747) und Lowitz (1792) beschreiben ihn, doch unterschied erst Proust (1807) den Traubenzucker genügend scharf vom gewöhnlichen Rohrzucker. Fruchtzucker ist erst seit Dubrunfaut (1847) näher bekannt, der ihn aus den Hydrolyseprodukten des Rohrzuckers gewann. Gelegentlich war er schon früher beobachtet worden, so von Marggraf 1747 und Vauquelin 1799 im Birnensaft, von Lowitz 1792 im Honig. Als „Schleimzucker" unterschied ihn Proust von anderen Zuckerarten. Die schon von Bouchardat als Komponente des Milchzuckers ermittelte Galaktose wurde 1882 von Müntz als Baustein zusammengesetzter Pflanzenstoffe nachgewiesen. Die Mannose ist 1887 von E. Fischer bei der Oxydation von Mannit gefunden, im gleichen Jahr auch als Spaltungsprodukt von zusammengesetzten Kohlenhydraten in Pflanzen nachgewiesen worden. Die Sorbose war schon 1852 von Pelouze gefunden worden. Alle diese Verbindungen sind Hexosen. 1887 erkannte Kiliani, daß die Arabinose, die Scheibler 1868 zuerst aus Rübenpectin gewann, eine Pentose sei. Die Xylose war ein Jahr zuvor von F. Koch bei der Hydrolyse von Holzgummi aufgefunden worden. Die Ribose ist 1891 von E. Fischer und Piloty künstlich aus Arabinose gewonnen worden und erwies sich später als von allgemeinster Verbreitung, da sie sich am Aufbau der Nucleinsäuren (Hefe, Weizen) beteiligt (Levene u. Jacobs 1909).

Die 1863 zuerst von Hlasiwetz und Pfaundler gewonnene Rhamnose wurde für ein Isomeres der Hexite Mannit und Dulcit gehalten und daher als Isodulcit bezeichnet. Die Untersuchungen von E. Fischer und Tafel (1887) klärten dann ihre Konstitution als Methylpentose auf, von welcher Gruppe dann noch mehrere natürliche Vertreter bekannt wurden.

Neuerdings sind endlich auch natürliche Heptosen aufgefunden worden (La Forge 1917), auf deren Vorkommen das schon lange bekannte Auftreten siebenwertiger Alkohole hinwies.

Die natürlichen Zucker bilden nur den kleineren Teil der in der Theorie vorgesehenen möglichen Isomeren, die insbesondere dank den ausgezeichneten Untersuchungen von E. Fischer zumeist künstlich zugänglich wurden. Eine ganze Anzahl von aus Pflanzen gewonnenen Zuckern sind, seitdem E. Fischer (1883) Methoden zur Charakterisierung und Abscheidung derselben angegeben hatte, als mit den oben genannten identisch erkannt worden. Für eine Anzahl anderer steht die Entscheidung noch aus.

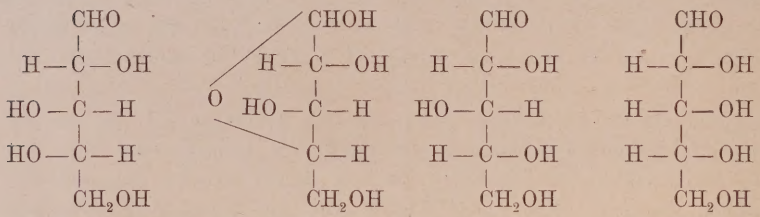
Die Zusammensetzung der Zucker wurde durch Lavoisiers, Berzelius', Liebigs Analysen ermittelt. 1860 erkannte Kekulé den Traubenzucker als einen Aldehyd; 20 Jahre später zeigte Kiliani die

Ketonnatur des Fruchtzuckers. Die noch heute anerkannte Strukturformel der Aldohexosen: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$ stellte 1870 A. v. Baeyer auf. Auf Grund der van't Hoff-Le Belschen Theorie und der durch E. Fischer inaugurierten Untersuchungsmethoden sind heute von allen wichtigeren Zuckerarten auch Raumformeln bekannt. Bezüglich der Wege, die zu deren Ermittlung führten, sowie über die gegenseitigen Umwandlungen der natürlichen und künstlichen Zuckerarten und ihre Synthese sei auf die angeführte Literatur und die Lehrbücher verwiesen.

Bei weitem das größte Interesse beanspruchen die Hexosen, sowohl als solche, wie als Bausteine der verbreitetsten zusammengesetzten Kohlenhydrate. Sie allein sind auch durch Hefen vergärbar. (Die Triosen, s. S. 92, sind bis auf weiteres nur als Zwischenprodukte der Hexosengärung zu betrachten.)

Die einfachen Zuckerarten sind neutral reagierende, farblose, geruchlose, süße Verbindungen, die in reinem Zustand teilweise gut kristallisieren und optisch aktiv sind. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und nicht in Äther. Sie zeigen meist Mutarotation. Sie scheiden sich vielfach in verschiedenen Modifikationen aus, die jetzt meist durch Annahme von Halbacetalformen erklärt werden (Oxo-cyclo-Desmotropie). Durch die Bildung von Halbacetalen wird die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome um eines vermehrt, indem auch der Aldehydkohlenstoff —CHO asymmetrisch wird: >CHOH. Von den so unterschiedenen stereoisomeren Formen leiten sich 2 Gruppen von Glukosiden ab, α- und β-Glukoside, die verschiedenes Verhalten gegen Fermente zeigen.

Pentosen, $C_5H_{10}O_5$.



l-Arabinose Halbacetalform; l-Xylose d-Ribose

Die Pentosen treten sehr selten in freier Form auf. Von den acht optisch aktiven Stereoisomeren sind Pflanzenstoffe:

l-Xylose, Holzzucker, sehr verbreitet in Form von Xylanen, die bei der Hydrolyse Xylose geben; leicht gewinnbar aus dem xylanreichen Buchenholzgummi, aus Baumwollsamenschalen, aus Stroh, Jute usw. durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Selten tritt sie gepaart in

Glukosiden auf, immerhin sind einzelne derartige Verbindungen bekannt geworden, so das Gentiin, ferner kann die Dibenzoylglukoxylose hierher gerechnet werden. Frei soll sie in der Rübe, Hefe und Bakterien angetroffen worden sein. Kristallisiert in weißen Nadeln, rechtsdrehend. Die natürliche Form wird ihrer genetischen Beziehung zur l-Glukose wegen als l-Xylose bezeichnet.

Xylose wurde ebenso wie die isomere Lyxose auch als Spaltungsprodukt von (tierischen) Nucleinsubstanzen angesprochen. Für die genauer untersuchten Nucleinsäuren (z. B. Hefenucleinsäure) trifft dies sicher nicht zu.

l-Arabinose, Spaltungsprodukt zusammengesetzter Kohlenhydrate, der Arabane, Gluco-, Galaktoarabane, verschiedener Pentosane von Hemicellulosen, Gummi. Aus arabischem oder Kirschgummi gewinnbar. In freier Form dürfte sie oder die d-Form auch auftreten. Selten in Glukosiden (Barbaloin, Vicianin, Saponinen).

Kleine Prismen, rechtsdrehend, doch als l-Arabinose bezeichnet (s. o.).

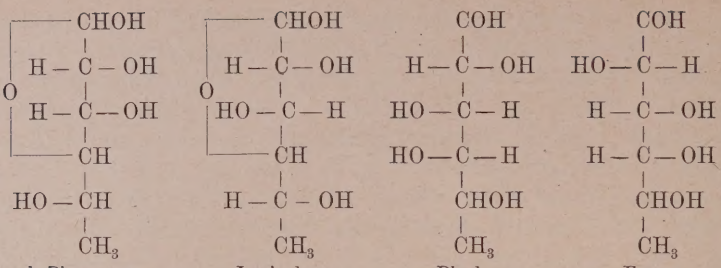
d-Ribose, dem Adonit entsprechende Pentose, als Hydrolysenprodukt der Nucleinsäuren allgemein verbreiteter Baustein von Zellkernproteiden. In den Nucleinsäuren gebunden an Nucleinbasen. Die Guanin-ribose als Vernin (E. Schulze und Trier 1910) nachweislich in verschiedenen Pflanzen auftretend. Vielleicht tritt sie auch als Hydrolysenprodukt von Hemicellulosen auf, denn E. Schulze und Godet (1909) erhielten bei der Spaltung von Hemicellulosen aus den Samenkernen von Corylus avellana und Cucurbita Pepo Pentosen, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren und die offenbar weder mit Arabinose noch mit Xylose identisch waren. In beiden Materialien war früher Vernin gefunden worden. Die natürliche d-Form der Ribose ist linksdrehend.

Ketopentosen fand man nicht im Pflanzenreich. Von einigen als Pentosen beschriebenen Zuckern ist die Identität mit den besser bekannten noch unsicher. Die Tragantose des Tragants ist vielleicht Fucose oder Xylose, die Cerasinose aus Kirschgummi wohl Arabinose, die Prunose vielleicht ein Gemenge von Arabinose und Galaktose.

Methylpentosen $C_6H_{12}O_5$.

Diese Zucker sind in den letzten Jahren besonders von Votoček[1] systematisch studiert worden Von den 16 stereoisomeren aldehydischen Formen, treten 5 natürlich auf, nämlich Rhamnose, Isorhodeose, Rhodeose, Fucose und Chinovose. Wahrscheinlich gehören auch Antiarose und Digitalose zu den Methylpentosen.

1) Votoček, Ber. d. d. chem. Ges. **48**. 658 (1915); **50**. 35 (1917).



l-Rhamnose Isorhodeose Rhodeose Fucose

Die Methylpentosen vergären nicht. Sie treten hauptsächlich als Spaltungsprodukte von Glukosiden auf.

Rhamnose, Isodulcit, häufiges Hydrolysenprodukt von Glukosiden, besonders der Quercetinglukoside (Quercitrin und Rutin), aber auch anderer Farbstoffglukoside (Rhamnetin, Frangulin, Fisetin usw), von Herzgiftglukosiden (Strophantin), Saponinen (E. Winterstein u. Blau 1911). Das Hydrat der Rhamnose bildet große Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Die natürliche l-Form ist in frisch bereiteten wässerigen Lösungen linksdrehend, wird aber später rechtsdrehend. Rhamnose wird durch gewisse Bakterien, besonders Milchsäurebakterien abgebaut.

Isorhodeose, d-Isorhamnose, ist ein Spaltungsprodukt der Jalapenglukoside (Convolvulin). Süße, harte Kristalle; rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Rhodeose, ebenfalls Spaltungsprodukt des Convolvulins. Süße Nadeln, rechtsdrehend.

Fucose, linksdrehend, der optische Antipode der Rhodeose, als Pentosan (Fucosan) ein Hauptbestandteil der Zellwände des Seetangs (Fucus vesiculosus); auch in höheren Pflanzen, in Bäumen, Blüten, im weißen Tragant. Süße Nadeln, in Wasser löslich.

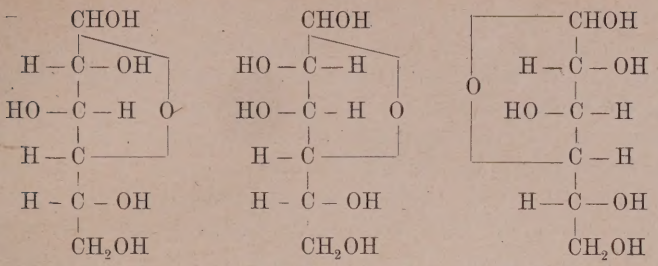
Chinovose, Spaltungsprodukt des Glukosids Chinovin. Rechtsdrehend. Das bei der Spaltung des Chinovins mit Salzsäure in alkoholischer Lösung erhaltene Äthylchinovosid (Chinovit) ist ein Kunstprodukt.

Antiarose, $C_6H_{12}O_5$, Spaltungsprodukt des α-Antiarins; stark linksdrehend, ist bisher nicht kristallisiert erhalten worden.

Digitalose, $C_7H_{14}O_5$, ebenfalls noch nicht kristallisiert gewonnen worden; entsteht bei der Hydrolyse des Digitalins und ist wahrscheinlich eine Dimethylpentose. Eine Methylgruppe ist als OCH_3-Rest vorhanden (Kiliani 1918).

Hexosen, $C_6H_{12}O_6$.

Von den 16 stereoisomeren aktiven Aldohexosen sind bisher natürlich angetroffen worden: d-Glukose, d-Mannose, d-Galaktose.



d-Glukose, Traubenzucker, Dextrose, Stärkezucker, der verbreitetste Zucker, kommt auch im Tierkörper frei und gebunden vor (Glykogen). Die freie Glukose ist in Pflanzensäften wohl immer von ähnlichen Zuckern begleitet, oft von etwa gleichen Mengen Fruchtzucker und auch von wechselnden Mengen Rohrzucker, aus welchem die beiden genannten einfachen Zuckerarten schon durch Einwirkung verdünnter Säuren leicht in Freiheit gesetzt werden. Traubenzucker kann daher bei unvorsichtiger Behandlung vielfach auch erst sekundär entstehen. Der freie Traubenzucker ist verhältnismäßig selten in Substanz aus diesen vielen Fundorten isoliert und mit Sicherheit nachgewiesen worden. Ebenso ist in einer großen Zahl von Fällen bei der Spaltung von Glukosiden Glukose oder „eine“ Glukose (Glycose) angegeben worden, die nicht immer Traubenzucker gewesen sein muß. Traubenzucker findet sich besonders reichlich in süßen Früchten, so in den Weinbeeren, in Datteln, Feigen, in allen Kern-, Beeren- und Steinobstarten, in Nectarien und daher im Honig, ferner in Samen, Knollen, Blättern, Wurzeln, im Birkensaft, in Stengeln. Der Traubenzucker ist bei weitem auch der häufigste Paarling von zusammengesetzten Zuckerarten und Glukosiden; ist allein am Aufbau der Stärke und der echten Cellulose beteiligt.

Glukose kristallisiert in körnigen Aggregaten mit 1 Mol. Wasser. F. unter 100°. Aus Alkohol wasserfrei F. 146°. Rechtsdrehend. Frisch bereitete Lösungen zeigen fast doppelt so starke Drehung ($\alpha_D = +106°$). Nach Tanret enthält die frisch bereitete Lösung eine stereoisomere Modifikation, α-Glukose, die erst allmählich, schneller beim Erhitzen in die β-Glukose übergeht.

E. Fischer hat neuerdings (1913) durch Reduktion der Glukose das Glucal, $C_6H_{10}O_4$, erhalten. Nach Feulgen[1] soll eine diesem Glucal nahestehende Verbindung die bisher unbekannte „Hexose der echten Nucleinsäure“ sein.

d-Mannose, $C_6H_{12}O_6$, zuerst von Gans und Tollens (1887) natürlich aufgefunden als Spaltungsprodukt von Mannanen. Vereinzelt auch

1) Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chem. **92**. 158 (1914); **100**. 241 (1917); **102**. 262 (1918). Über Glucal s. E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 196 (1914).

in freier Form nachgewiesen, so in Orangenschalen, in den Sprossen von Conophallus Konjaku, in den Früchten von Corynocarpus laevigata, in Seetangen, in keimenden Palmensamen. In reichlicher Menge tritt sie bei der Hydrolyse gewisser Hemicellulosen (Mannane) auf, so besonders jener des Samennährgewebes der amerikanischen Steinnuß (Phytelephas macrocarpa), der Dattel, des Johannisbrots, der Kaffeebohnen, des Saleposchleims von Orchis Morio, von Holzgummi usw.

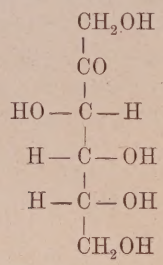
Mannose kann in hygroskopischen Kristallen erhalten werden, bildet aber meist eine amorphe, krümelige Masse von süßem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol. Frisch bereitete Lösungen drehen nach links, nach einigen Stunden nach rechts. Gegen Alkalien unbeständig. Wenig Alkali kann eine teilweise Umwandlung in d-Glucose und d-Fructose bewirken. Natriumamalgam reduziert zu Mannit; vorsichtige Oxydation von Mannit führt zu Mannose und Fructose. Mannose wird durch Hefe leicht vergoren.

d-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, im Pflanzenreich entdeckt von Müntz (1882); als Hydrolysenprodukt von Hemicellulosen (Galaktanen) sehr verbreitet. In freier Form zuerst mit Sicherheit konstatiert als reifartiger Überzug auf erfrorenen Efeufrüchten (v. Lippmann 1910); kommt im Extrakt des Eichenholzes vor und in Braunalgen der Familie der Laminariaceen. Gebunden in zusammengesetzten Kohlenhydraten (Raffinose, Stachyose usw.), vielen Hemicellulosen, Pektinstoffen, Pflanzengummi, in Glukosiden der Digitalisarten, des Maiglöckchens, im Solanin s., in Saponinen; tritt auch bei der Hydrolyse von Rohphosphatiden aus Pflanzensamen auf, offenbar deren Cerebrosidkomponente entsprechend (Trier 1912).

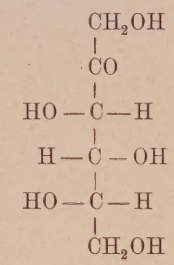
Feine hexagonale Nadeln, F. 168°. Rechtsdrehend. Wird langsamer als Glucose und nicht von allen Hefen vergoren.

Bei der Hydrolyse von Chagualgummi erhielt Winterstein (1898) d, l-Galaktose. Die racemische Form entsteht auch aus Norischleim und durch Oxydation von Dulcit.

Zu den natürlichen Ketohexosen gehört außer der d-Fructose die d-Sorbose.



d-Fructose



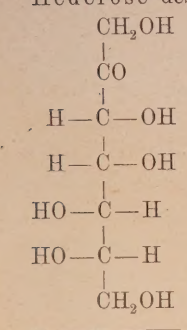
d-Sorbose

d-Fructose, Fruchtzucker, Lävulose, Schleimzucker, $C_6H_{12}O_6$, ungemein verbreitet, besonders in süßen Früchten in größerer Menge auftretend. Wahrscheinlich ist sie stets von Glucose begleitet, obwohl auch deren alleiniges Auftreten (z B im Johannisbrot) angegeben wird. Gleiche Teile Trauben- und Fruchtzucker bilden den „Invertzucker", ein linksdrehendes Gemisch, aus dem rechtsdrehenden Rohrzucker durch Hydrolyse (Inversion) entstehend. In zusammengesetzten Kohlenhydraten häufig als Komponente auftretend; unter den hochmolekularen Polysacchariden ist besonders das nur aus Fructosemolekülen aufgebaute Inulin zu nennen. Selten tritt sie bei der Hydrolyse von Glukosiden auf; nachgewiesen unter den Spaltungsprodukten des Roßkastaniensaponins, des Saponins von Sapindus utilis.

Kristallisiert schwierig; aus Alkohol in kleinen harten, wasserfreien Kristallen. F. 95°. Linksdrehend, zeigt Birotation. Sehr leicht löslich in Wasser, auch in heißem Äther-Alkohol. Bei der Reduktion entstehen gleiche Teile d-Mannit und d-Sorbit. Bei der Hefengärung verhält sich Fruchtzucker wie Glucose.

d-Sorbose, Sorbinose, Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, im Vogelbeersaft (Sorbus aucuparia) neben Sorbit. Entsteht durch oxydative Gärung von Sorbit, kann sowohl aus Sorbit wie Mannit durch Bacterium xylinum erhalten werden, dürfte demnach in den Vogelbeeren nicht primär vorhanden sein, sondern erst durch bakterielle Einwirkung gebildet werden. Kristalle. F. 154°. Wird weder von Hefe noch von Schimmelpilzen vergoren.

Ob noch weitere Hexosen natürlich auftreten, ist nicht sicher bekannt; eine Reihe als neu beschriebener Zucker wurde später mit schon bekannten identifiziert. So sind besonders viele Zucker, die mitunter auch eigene Namen erhalten haben (Phlorose, Crocose), als Glucose erkannt worden. Die Tabbacose aus Kentuckytabak ist nach Traetta-Mosca (1913) höchstwahrscheinlich mit Fruchtzucker identisch. Die Lokaose des Indischgrüns erkannte Rüdiger (1914) als Rhamnose. Die Hederose des Hederins ist l-Arabinose (v. d. Haar 1913). Die Solanose des Solanins ist wahrscheinlich auch keine besondere Zuckerart (s. Solanin). Für eine Anzahl von Glukosidspaltungsprodukten ist die nähere Bestimmung noch ausstehend; als Hexosen von eigener Art kommen vielleicht in Frage: die Skimminose des Skimmins, die Saporubrose des Saponins Saporubrin.



Heptosen.

d-Mannoketoheptose[1], $C_7H_{14}O_7$, aus dem wässerigen Extrakt der Frucht von Persea gratissima (Avocadobirne) neben Perseit. Kristallinisch.

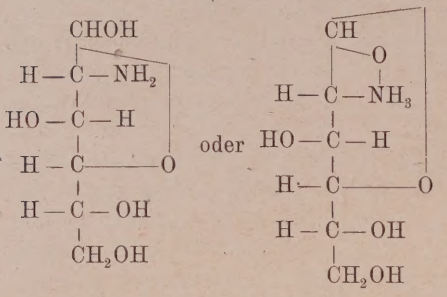
1) La Forge, Journ. of Biol. Chem. 28, 511 (1917).

Sedoheptose[1], aus dem wässerigen Auszug der Blätter und Stengel von Sedum spectabile. Sirup, reduzierend; wie der obige Zucker nicht vergärbar. Schwach rechtsdrehend.

Aminozucker.

Zuckerähnliche Verbindungen, in welchen eine Alkoholgruppe durch den Aminrest ersetzt ist. Der einzige natürliche Repräsentant ist das zuerst von Ledderhose (1878) aus Hummernschalen gewonnene Glukosamin. Das Auftreten anderer Aminozucker (Galaktosamin aus Froschdrüsen) ist bestritten, ist aber auch für das Pflanzenreich nicht auszuschließen (s. a. bei Lykoperdin).

Glukosamin, Chitosamin, $C_6H_{13}NO_5$, ist bisher nur in zusammengesetzten Verbindungen gefunden worden, und zwar als Hauptspaltungsprodukt des Chitins (85,3 %) sowie ähnlicher Membranstoffe (s. Lykoperdin), ferner als Spaltungsprodukt von kohlehydrathaltigen Proteiden (s. Mucine). Es ist eine α-Amino-d-glukose von obiger lacton- oder betainähnlicher Konstitution. Die Überführung in d-Glukose ist gelungen.[2] Feine Nadeln, in Wasser sehr leicht mit alkalischer Reaktion löslich. Rechtsdrehend. Wird von Hefe nicht vergoren. Das salzsaure Salz kristallisiert gut und ist beständiger; es schmeckt süß.



Mehrwertige Alkohole, Amine und Aminoalkohole.

Isobutylenglykol, $C_4H_{10}O_2$, $[(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2OH]$, ist unter den Gärungsprodukten des Zuckers nachgewiesen worden (Henninger u. Sanson 1882). Saccharomyces ellipsoideus bildet aus 1 kg Zucker 1,5 g. Kp. 176—178°.

2,3-Butylenglykol, $C_4H_{10}O_2$, $[CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3]$, tritt beim bakteriellen Abbau von Mannit und Rhamnose auf (Harden u. Norris 1912).

Putrescin, Tetramethylendiamin, $C_4H_{12}N_2$, $[NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2]$ ist ein Fäulnisprodukt des Ornithins und daher auch von Eiweiß. Yoshimura fand es neben dem homologen Cadaverin in gefaulten Sojabohnen (1910), Küng (1914) im Fliegenpilz, Rieländer fand beide Diamine im Mutterkorn (1908). Es scheint auch in Datura aufzutreten.

---

1) La Forge u. Hudson, Journ. of Biol. Chem. **30**. 61 (1917).
2) Irvine u. Hynd, Journ. Chem. Soc. **101**. 1128 (1912).

F. 27°, bildet dann eine farblose Flüssigkeit von spermaartigem Geruch. Kp. 158—160°. Ungiftig.

Tetramethylputrescin, $C_8H_{20}N_2$, $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot (CH_2)_4 \cdot N(CH_3)_2]$, ungiftige Base aus Hyoscyamus muticus (Willstätter und Heubner 1907). Kp. 169°. Stark alkalische Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Agmatin, $C_5H_{12}N_4$, $[HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2]$, von Kossel 1910 entdeckt; durch Anlagerung von Cyanamid an Putrescin darstellbar; nachgewiesen im Mutterkorn (Engeland u. Kutscher 1910).

Cadaverin, Pentamethylendiamin, $C_5H_{14}N_2$, $[NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2]$, begleitet das Putrescin. Fäulnisprodukt des Lysins der Eiweißstoffe. Spermaähnlich riechende Flüssigkeit, Kp. 178°.

Weitere Diamine, die im Stoffwechsel niederer Pflanzen auftreten sollen, sind nur sehr unvollkommen bekannt. Neuridin und Saprin von Brieger sind als dem Cadaverin isomere Basen betrachtet worden. Das Sepsin, von Faust aus faulender Hefe erhalten, soll ein Dioxycadaverin sein der Formel $C_5H_{14}N_2O_2$, wäre somit gleichzeitig zweiwertiger Alkohol und zweiwertiges Amin.

Weitere zweiwertige Alkohole sind erst in den höheren Ordnungen beschrieben worden. Ihre Konstitution ist zum Teil noch wenig aufgeklärt und ihrer Eigenschaften wegen sind sie verschiedenen Gruppen von Pflanzenstoffen angereiht worden; so wurde das Rhamnosterin, $C_{13}H_{28}O_2$, aus der Rinde von Rhamnus cathartica von Tschirch und Bromberger (1911) als Phytosterin beschrieben. Ungesättigte Alkohole sind das Glutanol, $C_{14}H_{26}O_2$, das das einwertige Glutinol im Blattwachs der Erle, Alnus glutinosa, begleitet, F. 76°, und das Vitoglykol, $C_{23}H_{44}O_2$, der Begleiter des Vitols in den Weinblättern. Stärker ungesättigte Alkohole sind wohl alle cyklisch gebaut und werden erst später beschrieben werden (s. Sterine und Verbindungen von unbekannter Stammsubstanz).

Glykol des Carnaubawachses, $C_{25}H_{52}O_2$, F. 104°.

Drimol, $C_{28}H_{58}O_2$, in den Blättern von Drimys granatensis soll ein einwertiger Alkohol sein (Hesse 1895). F. 73°.

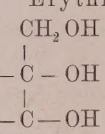
Coccerylalkohol, $C_{30}H_{62}O_2$, als Ester der Coccerylsäure (Cocceringsäure) im Cochenillewachs, schließt sich den einwertigen Alkoholen der Insektenwachse an. F. 101—104°.

Mit Ausnahme des Glycerins sind dreiwertige aliphatische Alkohole nicht bekannt. Eine Verbindung, die bisher zwar als solche im Pflanzenreiche nicht gefunden wurde, der aber offenbar ganz allgemeine biochemische Bedeutung zukommt, ist das Aminoglykol Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$, $[C_{17}H_{31} \cdot (OH)_2 \cdot NH_2]$, das stickstoffhaltige Spaltungsprodukt der Cerebroside. Reagiert alkalisch, kristallisiert aus Äther in Nadeln.

Das Sulfat ist linksdrehend. Eine ungesättigte Bindung; bei der Oxydation entsteht n-Tridecylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$.[1]

Zuckeralkohole.

Den Zuckern entsprechende Polyalkohole mit gleichviel Hydroxylgruppen wie Kohlenstoffatome der allgemeinen Formel $C_xH_{2x+2}O_x$ oder $C_xH_2(OH)_x$ findet man in ziemlicher Verbreitung bei höheren wie niederen Pflanzen. Entsprechend der hervorragenden Bedeutung der Hexosen, handelt es sich hier zumeist um Verbindungen der Formel $C_6H_{14}O_6$, die Hexite, doch sind auch je ein Tetrit $C_4H_{10}O_4$ und ein Pentit $C_5H_{12}O_5$ sowie zwei Vertreter der Heptite $C_7H_{16}O_7$ aufgefunden worden.



Erythrit, Antierythrit, Mesoerythrit, Phycit, $C_4H_{10}O_4$, kommt frei vor in Algen (Protococcus vulgaris, Trentephilia Jolithus) und Flechten (Rocella phycopsis, R. Montagnei, R. peruensis), ferner gebunden in Flechten in Form des Erythrins. Bildet große quadratische Prismen; in Wasser leicht löslich. Optisch inaktiv. Oxydation führt zu Mesoweinsäure.

Adonit, $C_5H_{12}O_5$, der Ribose entsprechender Alkohol, in Adonis vernalis. Prismen oder Nadeln. Schmeckt süß. Optisch inaktiv und nicht spaltbar. Andere aliphatische Pentite sind bisher nicht aufgefunden worden. Der Sennit oder Cathartomannit, dem die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ gegeben wurde, erwies sich als d-Inositmethyläther (s. Pinit); der Bergenit, $C_8H_{10}O_5$, aus Bergenia sibirica, ist nach Morelle (1881) ein fünfwertiger Alkohol; dürfte ebenfalls cyklisch sein.

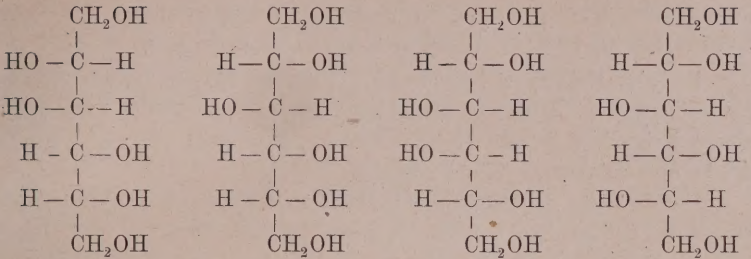
Styracit[2], $C_6H_{12}O_5$, endlich, bildet einen natürlichen Übergang zu den Hexiten, insofern er ein Anhydrid eines sechswertigen Alkohols darstellt, selbst aber nur vier reaktionsfähige Hydroxylgruppen aufweist und daher Tetraacetyl-, Tetrabenzoylverbindungen usw. bildet. Styracit tritt in den Fruchtschalen von Styrax Obassia auf. Kristalle. F. 155°. Linksdrehend.

Hexite. Der zuert bekannte Hexit war der Mannit (Proust 1806), der als nicht gärungsfähiger Zucker betrachtet wurde, bis Liebig und Berzelius seine vom Traubenzucker abweichende Zusammensetzung bewiesen. 1836 wurde der Dulcit von Hünefeld, 1872 der Sorbit von Boussingault aufgefunden. Der Sorbierit von Vincent und Meunier (1898) ist von Bertrand (1907) als identisch mit dem schon früher synthetisch gewonnenen d-Idit erkannt worden. Struktur der vier natürlich auftretenden Hexite:

---

1) Levene und West, Journ. of Biol. Chem. **18**. 481 (1914). — Lapworth, Journ. Chem. Soc. **103**. 1029 (1913).

2) Asahina, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 2363 (1912).



d-Mannit, Mannazucker, $C_6H_{14}O_6$, ist ungemein verbreitet und tritt sowohl in höheren Pflanzen als auch bei Flechten, Algen und besonders bei Pilzen sehr häufig auf. Er ist nicht nur verschiedenen bakteriellen Umwandlungen (Gärungen) zugänglich, sondern erscheint auch als Produkt solcher Prozesse. Der in Pflanzensäften nachgewiesene Mannit ist daher bisweilen erst sekundär gebildet. In der Manna, dem eingedickten Saft der Mannaesche (Fraxinus ornus) bildet er 40—50 % der Trockensubstanz; die Manna von Andropogon annulatus enthält sogar 75 % Mannit, jene von Myoporum platycarpum fast 90 %. In der Sellerie, Ananas, Oliven, im Palmsaft, den Blättern von Syringa vulgaris, den Früchten des Kirschlorbeers, im Weizen, Roggen usw. In Lactarius piperatus, Polyporus betulinus, Lycoperdon ceronicum. Wie Tollens und Busolt[1] fanden, entsteht der Mannit in den Spargeln erst sekundär. Auch bei Milchsäuregärungen tritt er auf; in Pilzen entsteht er aus Trehalose. Er entsteht reichlich bei der schleimigen Gärung.

Mannit kristallisiert gut in feinen Nadeln, F. 166—168°; er ist sehr süß, ganz schwach linksdrehend. Wird nicht von Hefe vergoren, aber von vielen Bakterien umgewandelt; so verwandeln Bakt. xylinum und Mycoderma aceti in Fructose. Künstliche Oxydation führt zu Fructose und Mannose. Bacillus lactis aerogenes und B. cloacae bilden Acetylmethylcarbinol und 2,3-Butylenglykol (s. S. 128 u. 136).[2]

d-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, ist der dem Traubenzucker entsprechende Alkohol, entsteht außer durch Reduktion von Glucose auch aus Fructose und Sorbose; wird durch Sorbosebakterium zu Sorbose oxydiert. Er tritt hauptsächlich bei Rosaceen auf; außer in den Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) auch in Äpfeln, Birnen, Pflaumen, Kirschen, Mispeln, in den

1) Tollens, Journ. f. Landw. **59**. 429 (1911). — Busolt, ebd. **60**. 393 (1912). — Siehe auch Guignard, D. R. P. 274. 681, Darstellung von Mannit aus Lävulose enthaltenden Pflanzensäften mittels Mannitbakterien. Nach Dox und Plaisance [Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2078 (1917)] tritt Mannit regelmäßig bei der Ensilage von Korn auf, und zwar durch bakterielle Reduktion des Fruktoseteils des Rohrzuckers.

2) Diese beiden Verbindungen werden aus Kohlenhydraten auch durch „Symbioten" gebildet. Siehe P. Portier und H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. **167**. 94 (1918).

Früchten des Kirschlorbeers, in Boletusarten. Kristallisiert mit 1 Mol. H_2O in Nadeln, F. 55°. Dreht sehr schwach nach links.

Dulcit, Melampyrit, Evonymit, $C_6H_{14}O_6$, ist bei Scrophulariaceen und Celastraceen häufig, so bei Melampyrum nemorosum und Evonymusarten. Kristalle. F. 186—188°. Inaktiv und nicht spaltbar. Er entspricht der Galaktose. Nicht gärfähig.

Die Ursache der optischen Inaktivität von Adonit und Dulcit liegt im symmetrischen Bau (intramolekulare Kompensation).

d-Idit, Sorbierit, $C_6H_{14}O_6$, begleitet den Sorbit in den Vogelbeeren und entsteht gleich diesem durch Reduktion von Sorbose. Schwach linksdrehend.

Heptite.

Perseït, $C_7H_{16}O_7$, in unreifen Samen und in Blättern von Persea gratissima (Avequin 1831). Nadeln. F. 188°. Sehr schwach linksdrehend. Die Konfiguration ist bekannt, s. Mannoketoheptose.

Volemit, $C_7H_{16}O_7$, von Bourquelot im Pilze Lactarius volemus entdeckt (1891), wurde später auch in Primulawurzeln aufgefunden. Nadeln, F. 154—155°; schwach rechtsdrehend. Konfiguration nicht bekannt. Die beiden Heptite gären nicht, werden aber durch Bakt. xylinum ähnlich wie Sorbit in eine Ketose übergeführt.

Cyklische Verbindungen.

(Einteilung derselben s. Seite 65.)

Isocyklische Verbindungen.

Alicyklische oder hydroaromatische Verbindungen.

Literatur: O. Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen. 1905.

Wir können 4 Gruppen alicyklischer Pflanzenstoffe unterscheiden:

1. Cyklite.
2. Verschiedene alicyklische Verbindungen.
3. Terpenkörper.
4. Phytosterine.

Es läßt sich ein gewisser Zusammenhang sowohl dieser 4 Gruppen untereinander, wie auch mit den letztbesprochenen aliphatischen Verbindungen, sowie den später folgenden Benzolderivaten feststellen. Den Benzolderivaten stehen alle 4 Gruppen insofern nahe, als auch hier der Sechsring, allerdings in mehr oder weniger hydrierter Form, fast völlig dominiert. Wir nennen die Cyklite an erster Stelle, denn sie schließen sich am engsten den zuletzt behandelten Zuckern und zuckerähnlichen Pflanzenstoffen an. Sie sind isomer den Aldehydalkoholen; der allein allgemeinst verbreitete Inosit ist als sechswertiger cyklischer Alkohol

speziell den verbreitetsten Zuckern, den Hexosen, isomer. Man hat die cyklischen mehrwertigen Alkohole in Analogie zu den wahren Zuckern sogar als Cyklosen oder als cyklische Kohlenhydrate bezeichnet. Die Cyklite sind ebenfalls süß und sind in ihrem übrigen Verhalten völlig den mehrwertigen aliphatischen Alkoholen an die Seite zu stellen.

In der zweiten Gruppe haben wir eine Reihe von einander nur wenig nahestehenden Verbindungen zusammengefaßt, die einerseits in der Shikimisäure und Chinasäure, alicyklischen Polyalkoholsäuren, gewisse Beziehungen zu Cykliten wie Quercit und Betit verraten, andererseits in den Ketonen der Irongruppe Bestandteile ätherischer Öle einschließen, die sich hauptsächlich durch ihre extracyklische Funktion von den Hauptbestandteilen ätherischer Öle, den Terpenen und Camphern, unterscheiden. Die Verbindungen der zweiten Gruppe sind alicyklische Oxysäuren, Ketone, kompliziertere Ketonsäuren und deren Anhydride. Santonin und Artemisin sind früher zu den „Bitterstoffen“ gerechnet worden. Wahrscheinlich werden noch andere Pflanzenstoffe, die man vorläufig mangels ungenügender Einsicht in ihre Konstitution den Bitterstoffen zuzählt, den alicyklischen Säuren und Säureanhydriden angereiht werden können.

In der Gruppe der Terpene und Campher stoßen wir bei den höhermolekularen Verbindungen auf solche, deren Einreihung problematisch wird. Sie stehen zwischen Terpenalkoholen, Harzalkoholen und Phytosterinen. Die Phytosterine nämlich umschließen neben einwertigen cyklischen Alkoholen, die dem typischen Sterin, dem Cholesterin des Tierkörpers, fast völlig entsprechen, auch mehr und mehr von diesem abweichende ein- und mehrwertige Alkohole. Von letzteren ist über die chemische Konstitution dann nichts Sicheres mehr bekannt. Wir müssen die Aufführung jener Verbindungen dann ziemlich willkürlich unterbrechen, um einige weitere Pflanzenstoffe von ähnlichen äußeren Eigenschaften unter anderem Einteilungsprinzip den Verbindungen mit unbekannter Stammsubstanz einzugliedern.

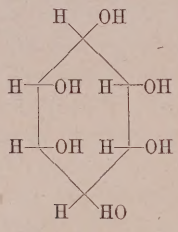
Alle hier genannten alicyklischen Pflanzenstoffe sind stickstoff- und schwefelfrei. Nicht wenige sind Kohlenwasserstoffe (Terpene).

Cyklite.

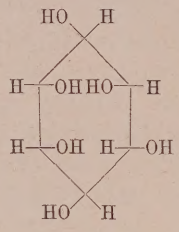
Die Verwandtschaft der Cyklite mit aliphatischen Zuckern und Zuckeralkoholen ließ sich bisher nur auf biologischem Wege zeigen, während der chemische Abbau noch keine Aufspaltung zu „Kohlenhydraten“ gelehrt hat. Ebenso ist der entgegengesetzte Prozeß, die Bildung von Cykliten aus Zuckern mit chemischen Agentien, noch nicht realisiert worden. Eine tiefere chemische Beziehung des Inosits zu den Hexosen ergibt sich aber nach Neuberg (1908) insofern, als auch Inosit sich durch Behandlung mit Säuren zu Furfurol abbauen läßt.

Inosit, $C_6H_{12}O_6$. Über die Isomerieverhältnisse s. S. 64. Bisher sind natürlich nachgewiesen: zwei inaktive Formen, i-Inosit und Scyllit, sowie verschiedene Methyläther der beiden aktiven Modifikationen. i-Inosit (Phaseomannit, Nucit, Dambose), von Scherer 1850 im Muskelfleisch entdeckt, ist auch im Pflanzenreich ungemein verbreitet. Zuerst von Vohl 1856 daselbst nachgewiesen. Er kommt frei vor in Samen, Blättern, Wurzeln, Knollen, in Pilzen, gebunden als Ca-Mg-Salz der Inositphosphorsäure (Phytinsäure). Kürzlich gaben Curtius und Franzen (1916) an, neben i-Inosit auch dessen Ca-Mg-Verbindung in schön kristallisierter Form in Edelkastanienblättern gefunden zu haben.

Inosit kristallisiert unterhalb 50° mit 2 Mol. H_2O in großen sechsseitigen süßen Kristallen. Über 50° wasserfrei in Nadeln. F. 225°. Nicht in optische Antipoden spaltbar. Durch Reduktion von Hexaoxybenzol mit Wasserstoff und Palladiumschwarz künstlich nachbildbar.[1] In der Mistel kommt nach Tanret (1907) neben i-Inosit auch ein racemischer vor. Der i-Form dürfte die nachstehende Konfiguration entsprechen. Für die aktiven Formen ist die Anordnung der Hydrooxylgruppen eindeutig bestimmt.



i-Inosit



akt. Inosit

Bornesit, $C_7H_{14}O_6$, $[C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3]$, Methyläther des i-Inosits, im Kautschuk von Borneo. Rhombische Prismen. F. 193—203°.

Dambonit, $C_8H_{16}O_6$, $[C_6H_{10}O_6 \cdot (CH_3)_2]$, Dimethyläther des i-Inosits, im Gabonkautschuk. Sehr süße Nadeln. F. 195°.

Scyllit (Cocosit, Quercinit)[2], $C_6H_{12}O_6$, ist ein zweiter inaktiver natürlicher Inosit. Zuerst von Städeler (1858) in den Muskeln von Plagiostomen aufgefunden; im Pflanzenreich als Begleiter des Quercits und in Blättern und im Milchsaft der Kokospalme. Kurze, monokline Kristalle. F. 345°.

Pinit (Abietit, Matecit, Sennit), $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$, Methyläther des d-Inosit. Im Harze von Pinus Lambertiana (Berthelot 1856), in Sennesblättern, im Lianenkautschuk. Sehr süße Kristalle. F. 186°. Rechtsdrehend.

1) Wieland u. Wishart, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2082 (1914).
2) H. Müller, Journ. Chem. Soc. **101**. 2383 (1912).

Quebrachit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$, Methyläther des l-Inosits. In der Quebrachorinde, im Milchsaft von Hevea brasiliensis, in Blättern von Grevillea robusta. F. 186°. Linksdrehend. Sehr süße, wasserfreie Prismen.

d-Quercit, Eichelzucker, $C_6H_{12}O_5$, $[C_6H_7(OH)_5]$, in den Eicheln (Braconnot 1849), Eichenrinde, Kork; als Spaltungsprodukt der Eichengerbsäure. Meist nur in sehr geringen Mengen (0,1—0,2 %) auftretend; in größerer Ausbeute aus den Blättern von Chamaerops humilis darstellbar (1,35 %). Farblose, monokline Prismen. F. 234°. Schmeckt angenehm süß; rechtsdrehend.

l-Quercit, $C_6H_7(OH)_5$, in den Blättern von Gymnema silvestre. Linksdrehend, aber nicht der Antipode des vorigen. Kristalle mit 1 Mol. H_2O. F. 174°.

Polygalit aus Polygala amara ist ein dritter isomerer Quercit.

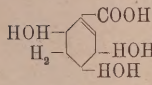
Betit, $C_6H_{12}O_4$, $[C_6H_8(OH)_4]$, tritt nach v. Lippmann (1901) in den Endlaugen der Melasseentzuckerung auf. Prismen. F. 224°.

Verschiedene alicyklische Verbindungen.

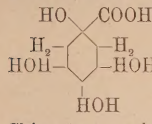
Säuren, Oxysäuren.

Dihydrobenzoesäure, $C_7H_8O_2$, ist im Perubalsam als Ester gefunden worden. Prismen. F. 73°.

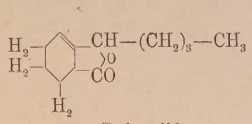
Shikimisäure, $C_7H_{10}O_5$, in den echten chinesischen Sternanisfrüchten und in den Früchten von Illicium religiosum. (Eykmann 1891). Nadeln. F. 184°. Stark linksdrehend, ungiftig. Geht leicht in aromatische Verbindungen über.



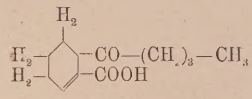
Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, Tetraoxyhexahydrobenzoesäure; entdeckt 1790 von Hofmann in der Chinarinde. Ist im Pflanzenreiche recht verbreitet. So wurde sie im Wiesenheu zu 0,6 %, in Zuckerrübenblättern, Heidelbeerblättern, Kaffeebohnen nachgewiesen. Wahrscheinlich kommt sie in kleinen Mengen auch in den Blättern der Eiche, Esche, Ulme vor. Nebenprodukt der Chinindarstellung. Das Ammoniumsalz ist ein ausgezeichneter Nährstoff für Pilze; durch Micrococcus chinicus wird sie zu Protocatechusäure oxydiert. Nach Freund und Wassermann (1909) entsteht Chinasäure auch beim Abbau des Alkaloids Cevadin. Prismen. F. 161,5°. Löslich in Wasser, wenig in Alkohol; linksdrehend.



Chinasäure nach Emde[1]



Sedanolid



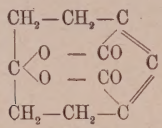
Sedanonsäure

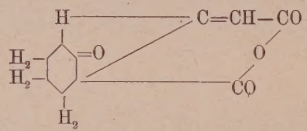
1) Emde, Apoth.-Ztg. **32**. 601 (1917).

Kompliziertere Oxy- und Ketonsäurenanhydride.

Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$, ist das riechende Prinzip des Sellerieöls. Es ist das Lacton der Sedanolsäure. Farbloses Öl. Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, wie das vorige aus den hochsiedenden Fraktionen des Sellerieöls erhalten. Weiße Kristalle. F. 130°. Im Sellerieöl wahrscheinlich in Form eines riechenden Anhydrids.

Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, (Hanriot 1887), in Anemone pulsatilla und überhaupt in Ranunculusarten verbreitet. Nach Kobert (1917) enthalten besonders auf sumpfigen Wiesen gewachsene Dotterblumen (Caltha palustris) größere Mengen, was zu Erkrankungen von damit gefütterten Tieren führen kann. Nach Beckurts soll das toxische Prinzip der Anemonen auf den Anemonen- oder Pulsatillacampher zurückzuführen sein. Asahina[1] hält diesen Anemonencampher, den er aus Ranunculus japonicus erhielt, für ein Gemisch aus Anemonin und dessen Polymerisationsprodukt. Prismen. F. 175–178°. Die Formel von H. Meyer stützt sich auf die Ähnlichkeit des Anemonins mit dem Cantharidin (Isocantharidin) aus spanischen Fliegen.



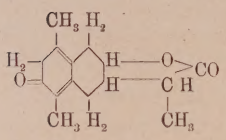


Anemonin nach Asahina und nach H. Meyer.

Das Anemonin wird begleitet von der Anemonsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und der Anemoninsäure, $C_{10}H_{12}O_6$, die auch durch Hydratisierung desselben gewonnen werden kann.

Santonin (Cinin), $C_{15}H_{18}O_3$, ist das wirksame Prinzip der Blütenköpfe von Artemisia cina, 1830 von Kahler und Alms aufgefunden, kommt auch in anderen Artemisiaarten vor. Farblose Kristalle, die sich am Licht gelb färben. F. 169°. Linksdrehend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Sehr bitter, giftig. Erzeugt Gelbsehen. Wurmmittel.

Als Konstitutionsformel kommt in erster Linie jene von Cannizzaro und Gucci (1892) in Betracht. Durch katalytische Hydrierung wird ein Tetrahydroderivat erhalten, durch dessen oxydativen Abbau man vom Naphtalinderivat zu Cyklohexancarbonsäuren gelangen dürfte.[2]



1) Asahina, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 914 (1914). — Arch. d. Pharm. **253**. 744 (1915).

2) Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2483 (1914). — Die Santoningruppe. 1903. Sammlung Ahrens.

Artemisin, γ-Oxysantonin, $C_{15}H_{18}O_4$ (Merck 1898). Im Samen von Artemisia maritima. Geht bei der Reduktion nicht in Santonin über. F. 200°. Linksdrehend. Gibt ein Tetrahydroderivat.[1]

Ketone.

Santalon, $C_{11}H_{16}O$, im ostindischen Sandelholz, linksdrehendes Öl; Kp. 215°.

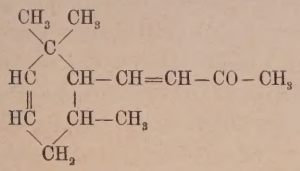
Jasmon, im Jasminblüten- und Neroliöl, isomer dem vorigen. Öl; Kp. 258°; riecht intensiv nach Jasminblüten.

Tuberon, $C_{13}H_{20}O$, Öl; Kp. 167°. Bildet den riechenden Bestandteil der Tuberosen.

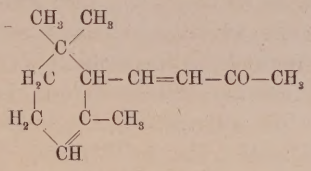
Iron, $C_{13}H_{20}O$, das riechende Prinzip der Veilchen (Viola odorata) und des Irisrhizoms, wahrscheinlich auch im ätherischen Öl von Acaciaarten (A. Cavenia, A. Farnesiana). Öl. Kp_{16}. 144°. Rechtsdrehend.

Das isomere Isoiron im Kostuswurzelöl riecht ebenfalls nach Veilchen.

Ein weiteres Isomeres ist das Ionon, welches natürlich noch nicht aufgefunden wurde, aber synthetisch dargestellt wird (aus Citral und Aceton, Tiemann und Krüger 1893).



Iron



Ionon

Terpene, Campher, Kautschuk.

Literatur:

Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. 3 Bd. 1910—1916.
O. Wallach, Terpene und Campher. 1909.
Semmler, Die ätherischen Öle. 4 Bd. 1906—1907.
Heusler, Die Terpene. 1896.

Unter ätherischen Ölen versteht man heute die Gesamtheit der bei der Wasserdampfdestillation von Pflanzenteilen übergehenden Verbindungen. Die ätherischen, d. h. flüchtigen Öle, wie man sie zum Unterschied zu den nichtflüchtigen oder fetten Ölen genannt hat, sind gleich diesen Gemische, im Gegensatz zu den Fetten und Ölen aber, die alle der gleichen chemischen Gruppe der Triglyceride angehören, Gemische chemisch differenter Stoffe. Die ätherischen Öle können aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren,

1) Rimini u. Iona, Atti R. Accad. dei Lincei (5) 22. II. 28. 71 (1913).

Estor, Lactone, aber auch schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen wie Senföle, Sulfide, Blausäure, Nitrile, Indol usw. einschließen. Die Mehrzahl und oft die Hauptmenge der Bestandteile gehört aber jener Gruppe alicyklischer Verbindungen an, die man seit Kekulé (1866) unter der Bezeichnung Terpene zusammenfaßt.

Erst zu Ende des 18. Jahrhunderts (Gren 1796, Fourcroy 1798) erkannte man, daß in diesen Ölen nicht zwei verschiedene Stoffe, die harzartige Grundlage und der spiritus rector, vereinigt seien. Die Verharzung wurde nicht mehr als das Entweichen des spiritus rector betrachtet. Daß aber in den ätherischen Ölen mehrere, wenn auch im Grunde ähnliche Stoffe vorhanden seien, erkannte man schon daran, daß viele derselben leicht feste Ausscheidungen gaben, die man zunächst vom gewöhnlichen Campher kaum zu unterscheiden vermochte und daher insgesamt als Campher bezeichnete. Seit Berzelius (1837) unterschied man wohl auch in Analogie zu den Fetten und Ölen die flüchtigen Öle nach dem Aggregatzustand: Stearoptene, soviel wie flüchtiger Talg, nannte man die festen, Elaeoptene die flüssigen.

Erst Hoffmann in Halle hatte erkannt, daß der Campher, den man bisher für ein organisches Salz angesehen hatte, ein „geronnenes" ätherisches Öl darstelle. Viel Aufsehen erregte die Gewinnung des sogenannten „künstlichen Camphers" durch Kind (1803), der später als Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) erkannt wurde. Durch die Elementaranalyse des Terpentinöls (Houton-Labillardière 1818) erkannte man das für die allermeisten Terpenkörper charakteristische Atomverhältnis von 5 C : 8 H. Um die Erforschung der Terpenkörper hatten sich Verdienste erworben: Dumas, Gerhardt und Cahours, Rochleder, Persoz, Berthelot, Kekulé, Barbier, Oppenheim, Bouchardat, Tilden, in neuerer Zeit besonders v. Baeyer, Tiemann, Harries, Semmler, vor allem aber O. Wallach. Erst seit der Ausarbeitung von verläßlichen Methoden zur Isolierung und Charakterisierung einheitlicher Terpenkörper vermittelst kristallisierender Derivate, die man den Arbeiten Wallachs (seit 1884) verdankt, gehört das Gebiet der Terpene zu den wissenschaftlich am besten ausgebauten. Vor dieser Zeit waren eigentliche Konstitutionsfragen kaum möglich. Es erwies sich, daß die Zahl der verschiedenen Terpene $C_{10}H_{16}$ weit geringer sei, als man wegen der Verschiedenheit der ätherischen Öle angenommen hatte. In neuester Zeit sind besonders die höhermolekularen Terpenkörper Gegenstand der Forschung; einerseits die Sesquiterpene (Semmler), andererseits der technisch so überaus wichtige Kautschuk, dessen künstliche Nachbildung durch Polymerisation des einfachsten Terpens, Isopren C_5H_8, einen der größten Erfolge der synthetischen Chemie bedeutet.

Auf Grund der Erkenntnis ihres molekularen Baues lassen sich die Terpenkörper nach mehreren Gesichtspunkten einteilen:

1. Nach der Molekulargröße: in Hemiterpene C_5H_8, Terpene $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Di- und Polyterpene, $C_{20}H_{32}$ und $(C_5H_8)_x$.
2. Nach der Funktion: Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone (Campher), seltener Aldehyde, Oxyde und Säuren.
3. Nach dem Sättigungszustand: Wahre Terpene und Hydroterpene.
4. Nach dem Kohlenstoffgerüst: Monocyklische, bicyklische, tricyklische und polycyklische.

Diese Einteilungsprinzipien sind in der angegebenen Rangordnung für unsere Unterteilung der Terpenkörper im folgenden auch benützt.

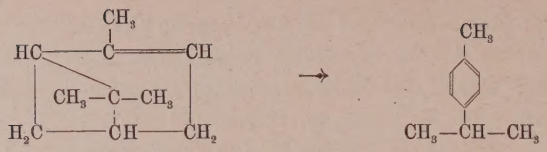
Den Terpenkörpern nahestehende aliphatische Verbindungen, sogenannte aliphatische Terpene, die zuerst Semmler als solche erkannte, haben wir schon in den Kohlenwasserstoffen Myrcen und Ocimen, den Alkoholen Citronellol, Geraniol usw., den Aldehyden Citral und Citronellal erwähnt. Auch die Hemiterpene sind aliphatischer Natur. Als mutmaßliche Muttersubstanz auch der natürlichen Kautschukbildung dürfte das Isopren wohl auch zu den Naturstoffen gehören. Es ist indessen bisher nicht nachgewiesen worden.

Unter Terpenen im engeren Sinne versteht man nur die alicyklischen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$. Als Campher werden jetzt meist die festen Alkohole und Ketone zusammengefaßt. Die Terpene sind meist flüssig; ein festes Terpen ist das Camphen. Kautschuk und seine Verwandten sind colloidale, hochmolekulare polymerisierte Terpene der Formel $(C_{10}H_{16})_x$ oder eigentlich $(C_5H_8)_x$.

Die allermeisten Terpenkörper, insbesondere alle wahren Terpene sind ungesättigt und zeigen schon deshalb einige gemeinsame Merkmale. Sie sind leicht oxydierbar, vielfach schon gegen Luftsauerstoff unbeständig. Konz. Salpetersäure wirkt meist verharzend. Der ungesättigte Zustand verrät sich auch im Brechungsvermögen, in der Additionsfähigkeit von Atomen und Radikalen. Die monocyklischen wahren Terpene vermögen 4 Atome Brom, die bicyklischen nur 2 Atome zu addieren. Für die Konstitutionsermittlung ist in neuerer Zeit die Ozonisierung (Harries) von Bedeutung geworden.

Viele Terpene sind polymerisierbar, die hochmolekularen andererseits wieder in einfachere durch Destillation spaltbar. Viele zeigen das Bestreben, besonders unter dem Einfluß von Säuren in stabilere isomere Verbindungen überzugehen. Diese Eigenschaft hat die Konstitutionserforschung besonders erschwert. Sie treten vielfach natürlich in rechts- und linksdrehenden Formen auf; auch findet man hier öfter als in anderen Gruppen von Pflanzenstoffen natürliche racemische Verbindungen (Dipenten, Camphen, Terpineol usw.).

Manche Terpene gehen bei der Oxydation leicht in Benzolderivate über; so gibt Pinen beim Erhitzen mit Jod p-Cymol:

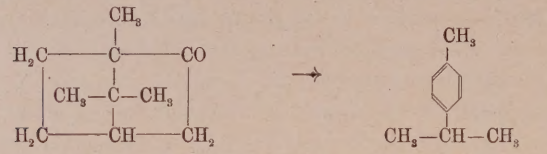


Pinen $C_{10}H_{16}$ p-Cymol $C_{10}H_{14}$

Carvon, ein stark ungesättigtes Terpenketon, geht beim Behandeln mit Kalilauge oder Phosphorsäure in das isomere Carvacrol über:

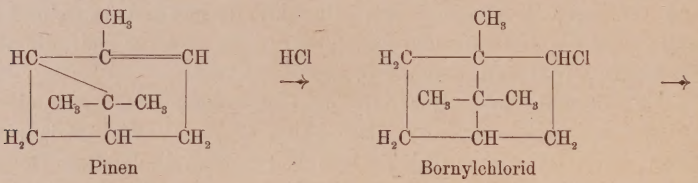
Carvon $C_{10}H_{14}O$ Carvacrol $C_{10}H_{14}O$

Campher geht durch Wasserentzug (P_2O_5) in Cymol über:



Campher $C_{10}H_{16}O$ Cymol $C_{10}H_{14}$

Durch Oxydation gelangt man von Terpenalkoholen zu Ketonen und umgekehrt durch Reduktionen von den Ketonen zu Alkoholen. Menthol wird über Menthon zu β-Methyladipinsäure oxydiert. Campher läßt sich zum Alkohol Borneol reduzieren, dieser tauscht das Hydroxyl gegen Halogen aus, und mittels alkoholischer Lauge läßt sich Halogenwasserstoff abspalten, wodurch Camphen gebildet wird. Wichtiger ist der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung eines Terpens (Pinen) in Campher, wie es die folgenden Strukturbilder veranschaulichen (künstlicher Campher):



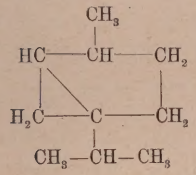
Pinen Bornylchlorid

Isoborneol Campher

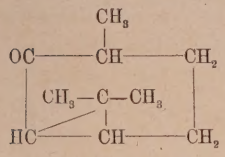
Bornylchlorid wird durch Abspaltung von HCl in Camphen übergeführt und dieses dann zu Campher oxydiert; oder das Camphen wird nach verschiedenen Methoden in Isobornylester umgewandelt und dieser selbst oder nach Verseifung zu Campher oxydiert.

Durch Wasserentziehung kann man vom aliphatischen Linalool zu Terpinen und Dipenten (d, l-Limonen) gelangen; vom Citronellal zum Pulegon durch Isomerisation und Oxydation.

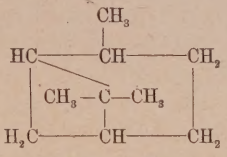
Durch derartige Reaktionen ist die Konstitution der meisten Terpenkörper erschlossen worden; sie schließt sich an jene des Cymols (Wiedemann 1891) an. Größeren Schwierigkeiten begegnet man bei der einwandfreien Feststellung der Lage der doppelten Bindungen, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil sich diese unter dem Einfluß chemischer Agentien leicht verschieben. Aus dem Sättigungszustand und der Zusammensetzung ergibt sich die An- oder Abwesenheit von inneren Ringbildungen. Wir unterscheiden drei Arten von kondensierten Ringsystemen bei natürlichen Terpenkörpern:



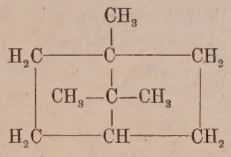
1. Kombination mit dem Cyklopropan oder Trimethylenring. Hierher gehören z. B. Thujon, Sabinol. Die dem Caron entsprechende Kombination kommt nicht natürlich vor.



Caron, künstliches Keton der Carangruppe



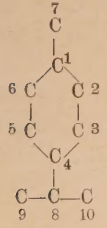
Pinan $C_{10}H_{18}$



Camphan $C_{10}H_{18}$

2. Kombination mit dem Cyklobutan oder Tetramethylenring. Als theoretische Muttersubstanz ist das Pinan zu betrachten. Der wichtigste Repräsentant ist das Pinen (Pinenformel von Wagner 1894, s. S. 148).

3. Kombination zweier Pentanringe. Muttersubstanz Camphan, wichtigster Repräsentant Campher (Campherformel von Bredt 1893, s. S. 148).

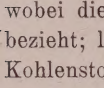


Nomenklatur der monocyklischen Terpenkörper.

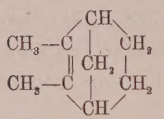
Das Hexahydrocymol, also jene Verbindung, bei welcher die Kohlenstoffatome des nebenstehenden Cymolgerüstes die Höchstzahl von Wasserstoffatomen tragen, bezeichnet man als p-Menthan, $C_{10}H_{20}$ (Wagner 1894). Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ sind dann die Menthene, die Verbindungen $C_{10}H_{16}$ Menthadiëne. Die

entsprechenden Alkohole: Menthanole, Menthenole und Menthadiënole, die Ketone: Menthanone, Menthenone, Menthadiënone. Die Lage der doppelten Bindungen wird durch das Zeichen △ 1, △ 2 usw. angegeben, wobei die Zahl sich auf das betreffende Kohlenstoffatom des Sechsrings bezieht; liegt die doppelte Bindung in der Seitenkette, so werden beide Kohlenstoffatome, zwischen welchen sie sich befindet, angegeben und die höhere in Klammer gesetzt. Nach Semmler bezeichnet man die Terpene mit doppelter Bindung in der Methylseitenkette als Pseudoterpene.

Terpenkörper mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen.



Isopren, Hemiterpen, Methylbutadien, C_5H_8, bisher nicht natürlich aufgefundenes Produkt der pyrogenen Depolymerisation von Terpenen und Kautschuk. Läßt sich durch Polymerisation in diese zurückverwandeln (synthetischer Kautschuk). Ähnlich verhalten sich Butadien, C_4H_6, und Dimethylbutadien, C_6H_{10}. Isopren bildet eine farblose Flüssigkeit, Kp. 34°.

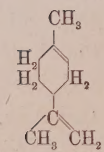


Santen[1], C_9H_{14}, im ostindischen Sandelholzöl (Santalum album), in Fichten- und Tannennadelölen. Kp. 140°.

Aromadendral, $C_9H_{12}O$, Aldehyd aus Eucalyptus salubris. Kp. 218°. (Baker u. Smith 1905.) Ein Keton $C_9H_{14}O$, wahrscheinlich identisch mit Methyl-△ 3-p-tetrahydroacetophenon im Himalayacedernöl (Roberts 1916) und im ätherischen Öl der Atlasceder (Grimal 1902).

Terpene. Kohlenwasserstoffe.

Monocyklische Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$. Menthadiëne.



Limonen, d- und l-Form, sowie das racemische d, l-Limonen oder Dipenten sind sehr verbreitete Pflanzenstoffe. Es sind △ 1, 8(9)-p-Menthadiëne. Die Identität der Kohlenwasserstoffe war früher nicht bekannt, woraus sich die vielen Synonyma erklären. (Citren, Hesperiden, Carven, Dipenten = Diisopren, Cinen, Terpilen, Cajeputen, Isoterebenten, Kautschin.) Das Dipenten entsteht durch Umlagerung von Pinen, Camphen usw. durch Erhitzen, findet sich daher auch in Terpentinölen, in welchen es erst sekundär aus pinenhaltigen Harzen entstanden ist (schwedisches und russisches Terpentinöl).

d-Limonen findet sich reichlich im Orangenschalenöl, im Kümmelöl, überhaupt verbreitet in den Ölen von Aurantaceen und Umbelliferen, so auch im Citronenöl neben Pinen, im Limett-, Bergamott-, Neroli-,

1) Komppa u. Hintikka, Bull. Soc. Chim. (4) 21. 13 (1917).

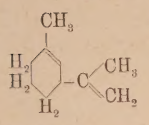
Sellerie-, Dill-, Erigeronöl u. a. Flüssig, Kp. 175—176°; riecht nach Citronen. l-Limonen ist seltener, neben Pinen im Öl der Nadeln und Zapfen der Edeltanne, im Pfefferminzöl, russischen Krauseminzöl u. a.

Dipenten ist sehr verbreitet, besonders im Fichtennadel- und Rottannenöl, im Citronell-, Pfeffer-, Cubeben-, Muskatnuß-, Campher-, Fenchel-, Myrtenöl usw. Es entsteht auch durch Racemisierung der obigen Limonene, durch Polymerisation von Isopren und Depolymerisation des Kautschuks, bei der Destillation von Kopalen, Elemiharz, Kolophonium. Mit alkoholischer H_2SO_4 wird es in das noch beständigere Terpinen übergeführt.

Das Terpinen ist ein Gemisch von △ 1,3-, △ 1,4- und wahrscheinlich noch anderen isomeren p-Menthadiënen und entsteht bei vielen Umwandlungen von Terpenen. Die △ 1,3-Verbindung wird gewöhnlich Carvenen genannt; ihr natives Vorkommen ist unsicher. Das Terpinen einer Reihe von Literaturangaben ist wahrscheinlich die als △ 1,4-p-Menthadiën erkannte Verbindung, die auch als γ-Terpinen bezeichnet wird und im Cardamomenöl, Majoranöl, Zittwersamenöl, im ätherischen Öl von Artemisia Cina angegeben wurde. Kp. 179—181°.

Auch das Terpinolen, △ 1,4(8)-p-Menthadiën, ist ein Produkt der Invertierung von Terpenen und Terpenalkoholen, entsteht z. B. aus Terpineol durch Wasserabspaltung. Nach Clover (1907) soll es im Manilaelemiharzöl vorkommen. Kp. 184—188°.

Phellandrene. Die als Phellandrene, von dem Vorkommen im Wasserfenchelöl (Oenanthe phellandrium), bezeichneten Kohlenwasserstoffe kommen in zwei strukturisomeren Formen sehr verbreitet in ätherischen Ölen vor, als α-Phellandren oder △ 1,5-p-Menthadiën und als β-Phellandren oder △ 2,1(7)-p-Menthadiën. Beide Formen kommen wieder sowohl als d- wie als l-Verbindungen vor. Im Wasserfenchelöl ist fast ausschließlich die β-Form vorhanden, sonst überwiegt meist α-Phellandren, doch ist über das prozentuelle Verhältnis der Verbindungen in den verschiedenen Ölen wenig bekannt. Rechtsdrehendes Phellandren kommt unter anderem im Bitterfenchelöl, im Öl von Abies sibirica, linksdrehendes im australischen Eucalyptusöl, im Fichtennadelöl und Bayöl von Myrcia acris vor.

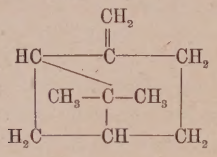


Silvestren, △ 1,8(9)-m-Menthadiën, ist die aktive Form des künstlich zugänglichen Terpens Carvestren. Als d-Silvestren tritt es nativ im Sekret von Pinusarten auf und wurde zuerst im schwedischen Terpentinöl (Atterberg 1877) aufgefunden. Auch in Kienölen aus anderen Nadelhölzern wurde es nachgewiesen, l-Silvestren im Harz von Dacryodes hexandra. Kp. 175°. Brom führt in m-Cymol über.

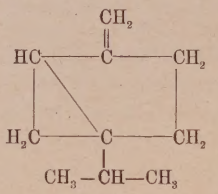
Bicyklische Terpene $C_{10}H_{16}$. Das bekannteste Terpen dieser Gruppe enthält den Cyklobutanring. Es ist dies das Pinen, das verbreitetste aller Terpene. Konstitution s. S. 148.

Pinen bildet den Hauptbestandteil der Terpentinöle, welche, durch Wasserdampfdestillation aus dem Harzsaft von Pinusarten dargestellt, in größten Quantitäten in den Handel kommen. Es tritt in beiden otischen Isomeren auf: d-Pinen hauptsächlich in nordischen Pinusarten, l-Pinen (Terebinthen) in südländischen. Beide Formen sind sehr häufige Komponenten ätherischer Öle, so d-Pinen des Lorbeerblätteröls, im Myrten-, Coriander-, Eucalyptusöl, l-Pinen im Öl der Kiefernadeln, der Edeltanne, Wacholderöl, Krauseminz-, Thymianöl u. a. Kp. 156°.

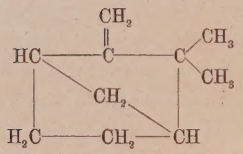
In Terpentinölen wird das Pinen häufig begleitet von Nopinen (β-Pinen), Kp. 160—165°. Nachgewiesen im Ysopöl, im Citronen-, Coriander-, Cumin-, Muskatnußöl. Das Sabinen von Juniperus sabina (Sadebaumöl), auch in anderen Ölen, wie im Majoranöl aufgefunden, ist ein Cyklopropanderivat. Rechtsdrehend. Kp. 167°. Camphen ist ein natürlicher Repräsentant der Cyklopentanderivate unter den Terpenen. Es ist zum Unterschied von den anderen Terpenen bei gewöhnlicher Temperatur fest. Als d-Camphen im Öl von Abies sibirica, im Campher- und Ingweröl, als l-Camphen im Citronell- und Baldrianöl, als inaktive Verbindung im Rosmarinöl. Campherähnlich riechende kristallinische Masse. F. 52°. Kp. 160°.



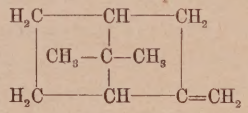
Nopinen



Sabinen



Camphen



α-Fenchen

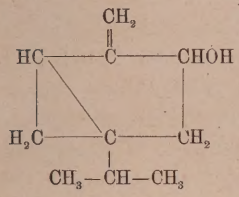
Zu den Terpenen mit kondensierten Cyklopentanringen gehört wahrscheinlich auch das Pinolen aus amerikanischem Terpentinöl. Das natürliche Auftreten der Fenchene, die als Fenchylalkohol isoliert wurden, ist nicht sicher. Bestätigung der von Wallach (1908) angegebenen Konstitution durch neue Synthesen (Komppa u. Roschier 1917). Tricyklische Terpene $C_{10}H_{16}$ sind bisher nicht mit Sicherheit in natürlichen Ölen konstatiert worden.

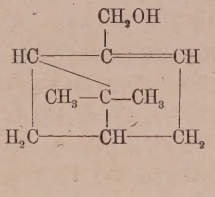
Terpene $C_{10}H_{18}$. Menthene. d-Menthen, △ 3-Menthen, im Thymianöl. Kp. 168°. Salven im Salbeiöl, gesättigt, bicyklisch, wahrscheinlich der dem Thujon entsprechende Kohlenwasserstoff. Kp. 142 bis 145°.

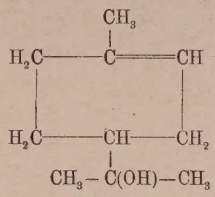
Alkohole der Terpenreihe.

Alkohole $C_{10}H_{16}O$. Menthendiënole. Monocyklisch. Von keinem der hier genannten ist die Konstitution genügend aufgeklärt. Die Einreihung an dieser Stelle ist daher auch nicht sicher. Gingerol im Gingergrasöl; Alantol im Alantöl; Anthemol, eine nach Campher riechende Flüssigkeit im Römisch-Kamillenöl, ist vielleicht aliphatischer Natur.

Bicyklisch sind: Sabinol, der Hauptbestandteil des Sadebaumöls, Kp. 208°. Rechtsdrehend. (Paolini und Rebora 1916.) Myrtenol im Myrtenöl. Kp. 222°. Olibanol im Weihrauchöl (Fromm u. Autin 1913).


Sabinol

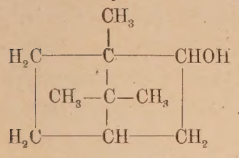

Myrtenol


Terpineol

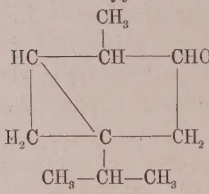
Alkohole $C_{10}H_{18}O$. Menthenole. Monocyklisch. Terpineol, △ 1-Menthenol-8, kommt in aktiven Formen und racemisch vor. d-Terpineol im Cardamomen-, Orangenschalen-, Orangenblüten-, Mandarinen-, Majoran-, Petitgrainöl; l-Terpineol im Campher-, Citronen-, Limettöl; d, l-Terpineol endlich im Boldoblätter-, Cajeputöl. Alle sind fest, F. 35°, zeigen Maiglöckchengeruch. Kp. 217°. Isomere feste Terpineole sind bisher nur künstlich erhalten worden. Dagegen ist im Majoran-, Campher- und anderen Ölen ein flüssiges Terpineol konstatiert worden.

Origanol, △ 1-Menthenol-4, (Terpinenol-4) im Majoranöl und Ceylon-Cardamomenöl. Daneben das isomere Terpinenol-1 (△ 3-Menthenol-1). Dihydrocarveol, △ 8(9)-Menthenol-2, kommt in kleinen Mengen im Kümmelöl vor.

Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$. Borneol, Borneocampher als d-Form, Baldrian- oder Ngaicampher in der l-Form genannt. Der dem gewöhnlichen Campher entsprechende Alkohol. Geht durch Oxydation in Campher über. Bei der Reduktion von Campher entsteht neben Borneol das nicht natürlich auftretende Isoborneol. d-Borneol in den Stämmen von

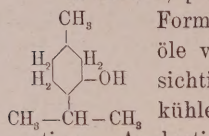


Dryobalanops aromatica, im Rosmarin-, Spick-, Ingwer-, Lavendel-, Salbeiöl. l-Borneol im Baldrian-, Citronell-, Rainfarnöl, in einigen Labiaten, im Öl von Blumea balsamifera, besonders aber, meist in Form von Estern, in vielen Coniferenölen als wesentlicher Bestandteil und Träger des spezifischen Kieferngeruches. Sechsseitige Blättchen, dem Japancampher ähnlich. F. 204°. Kp. 212°.



Thujylalkohol, Tanacetylalkohol. Reduktionsprodukt von Sabinol und Tanaceton (Thujon). Im Wermutöl und im Scheihöl. Kp. 210°. Rechtsdrehend. Im Ysopöl von Hyssopus officinalis kommt ein ähnlich riechender isomerer, aber tertiärer Alkohol vor, das Ysopol.

Alkohole $C_{10}H_{20}O$. Menthanole. Stets gesättigt und monocyklisch. Natürlich tritt nur auf das wichtige:



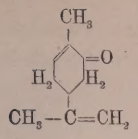
Menthol, p-Menthanol-3, Menthacampher, meist in linksdrehender Form, als Hauptbestandteil der verschiedenen Pfefferminzöle von Menthaarten; im japanischen bis zu 85%. Durchsichtige säulenförmige Kristalle von Pfefferminzgeruch und kühlendem Geschmack. F. 43°. Kp. 213°. Wird als Antisepticum, Analgeticum sowie in der Parfümerie viel verwendet.

Ketone der Terpenreihe.

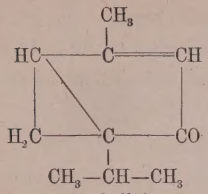
Ketone $C_{10}H_{14}O$. Menthadiënone. Monocyklisch. Carvon, △ 6,8(9)-p-Menthadiënon-2. Die d-Form, früher Carvol genannt, ist der Hauptbestandteil des Kümmelöls (Carum carvi); auch im Dill- und Fenchelöl; l-Carvon im Kuromojiöl, in der Krauseminze; d,l-Carvon im Gingergrasöl. Nach Kümmel riechende Flüssigkeiten. Kp. 228°.

Bicyklische Ketone $C_{10}H_{14}O$. Umbellulon, Oreodaphnol, im Öl von Umbellularia californica. Kp. 220°. Linksdrehend; reizt zu Tränen. Verbenon im spanischen Verbenaöl. Kp. 227°. (Blumann und Zeitschel 1913).

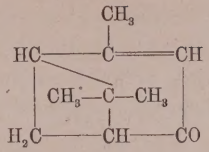
Ketone $C_{10}H_{16}O$. Menthenone. Monocyklisch. Dihydrocarvon, △ 8(9)-p-Menthenon-2, im Kümmelöl. Kp. 221°. Linksdrehend. Carvotanaceton, △ 6-p-Menthenon-2, im Thujaöl; rechtsdrehend. Pulegon, △ 4(8)-p-Menthenon-3, entdeckt im Poleyöl von Mentha pulegium, in welchem es zu ca. 80% auftritt. Auch in anderen Ölen von Menthaarten, im Öl von Amaracus dictamnus. Riecht pfefferminzartig. Kp. 222°; rechtsdrehend. Im ätherischen Öl von Santolina Chamaecyparissus sind drei Ketone nachgewiesen; zwei inaktive, α- und β-Santalinenon, ein drittes ist linksdrehend (Francesconi 1916). Das β-Santalinenon soll ein Derivat des m-Cymols sein. Im Öl von Cymbopogon sennaarensis fand Roberts (1915) △ 3-Menthenon.



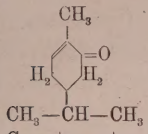
Carvon



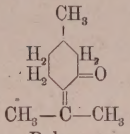
Umbellulon



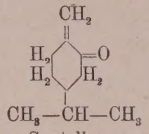
Verbenon



Carvotanaceton

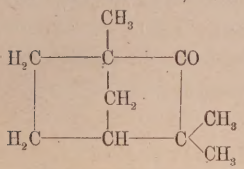


Pulegon

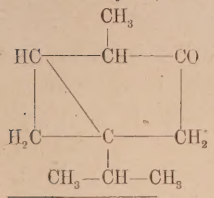


α-Santalinenon

Bicyklische. Campher, Japancampher, Laurineencampher, der gewöhnliche und technisch wichtige Campher (Konstitution s. S. 148), in neuerer Zeit auch „synthetisch" aus Pinen im großen dargestellt, wird aus dem Holz des Campherbaums (Cinnamomum camphora) durch Destillation mit Wasserdampf in Japan, Formosa und an der chinesischen Küste gewonnen. Der gleiche d-Campher kommt auch in einigen ätherischen Ölen vor, so im Rosmarin-, Spick-, Sassafrasöl; die linksdrehende Modifikation, auch Matricariacampher genannt, von dem Vorkommen im Mutterkrautöl (Matricaria parthenium), ist auch im Salbeiöl und in jenem von Tanacetum vulgare, dem Rainfarnöl, nachgewiesen worden. Hexagonale, sehr elastische, daher schwer pulverisierbare, durchscheinende Kristalle von bekanntem charakteristischem Geruch. F. 178°. Kp. 209°. In Wasser kaum löslich, auf diesem rotierend; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf leicht flüchtig und leicht sublimierbar.



Fenchon[1], von Wallach 1890 in Fenchelölen (Foeniculum vulgare) entdeckt, in der gleichen rechtsdrehenden Form auch im Öl von Magnolia Kobus; der optische Antipode ist im Thujaöl nachgewiesen. F. 6—9°. Kp. 194°. Mit P_2O_5 entsteht m-Cymol.



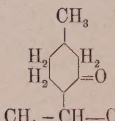
Thujon, Tanaceton, Salveol, Absinthol kommt sowohl in rechts- wie in linksdrehender Form vor. Ersteres bildet den Hauptbestandteil des Rainfarnöls (Tanacetum vulgare), l-Thujon ist der Hauptbestandteil des Öls von Thuja occidentalis. Beide finden sich im Salbeiöl, im Öl von Artemisia absinthium. Durch Erhitzen geht es in Carvotanaceton über. Kp. 202°.

1) Die Formel von Semmler (1905) ist durch die Totalsynthese des Fenchons bewiesen, s. Ružička, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 1362 (1917).

Die isomeren Thujone zeigen verschieden starkes entgegengesetztes optisches Drehungsvermögen und scheinen keine optischen Paare darzustellen. Thujon wirkt stark toxisch und erhöht die Schädlichkeit der absinthartigen alkoholischen Getränke.

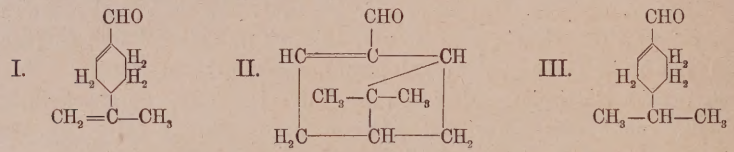
Ketone $C_{10}H_{18}O$. Menthanone.

Menthon, p-Menthanon-3, zumeist nur in der l-Form auftretend, in amerikanischem Pfefferminzöl bis zu 12%, im russischen Pfefferminzöl, in Geranium- und Eucalyptusölen, in Poleyölen, im Öl der Buccoblätter. Entsteht durch Oxydation von Menthol oder durch Reduktion von Pulegon. Schwach nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp. 208°. Das Drehungsvermögen ist sehr leicht veränderbar.



Aldehyde der Terpenreihe.

Die verbreiteten „Terpenaldehyde" sind aliphatischer Art. Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ unbekannter Konstitution sind im ätherischen Öl von Andropogonarten nachgewiesen worden (Lemon- und Gingergrasöl). In ihrer Struktur erkannt sind die cyklischen Aldehyde Perillaaldehyd (I.), Myrtenal (II.) und Phellandral (III.).



Perillaaldehyd, $C_{10}H_{14}O$, l-Form im Öl von Perilla nankinense, d-Form im Öl des „falschen Campherholzes". Öl. Kp. 237°. Myrtenal, $C_{10}H_{14}O$, von Semmler und Bartelt schon früher (1907) synthetisch dargestellt, ist neben dem vorigen im „falschen Campherholzöl" nachgewiesen. Rechtsdrehend. (Semmler und Zaar 1911). Phellandral, Tetrahydrocuminaldehyd, $C_{10}H_{16}O$, im Cuminöl, riecht ähnlich dem Cuminaldehyd. Flüssig. Kp. 220—230°; linksdrehend.

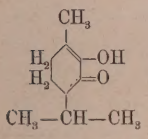
Oxyde und sauerstoffreichere Terpenkörper.

Buccocampher, $C_{10}H_{16}O_2$, ein Oxyketon der Menthenreihe, im Blätteröl von Barosmaarten. F. 84°. Inaktiv.

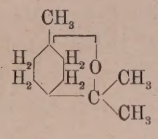
Unter den Terpenen mit ätherartig gebundenen Sauerstoffatomen (Oxyden) ist näher bekannt nur das sehr verbreitete Cineol und das peroxydische Ascaridol. Cineol, Cajeputol, Eucalyptol, $C_{10}H_{18}O$, besonders in Labiatenölen, in vielen Eucalyptusölen, bildet eine inaktive, campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp. 176°. Ascaridol, $C_{10}H_{16}O_2$, wirksamer giftiger Bestandteil des amerikanischen Wurmsamenöls. Darin mindest zu 70% enthalten. Inaktiv. Nach Wallach (1912) kommt ihm

untenstehende Konstitution zu, nach Nelson (1914) soll es ein 3,6-Peroxyd sein.

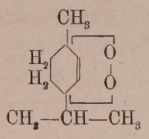
Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, im ostindischen Sandelholzöl, entsteht auch durch Oxydation von α-Santalol und gehört wahrscheinlich dem Camphertypus an (Semmler 1910). F. 157°. Linksdrehend.



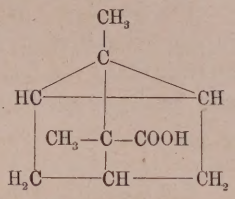
Buccocampher



Cineol



Ascaridol



Teresantalsäure

Terpenähnliche Verbindungen, die zwischen Terpenen und Sesquiterpenen stehen.

Ketone der Reihen C_{11} und C_{13}, die den Terpenen nahe verwandt sind, wie Jasmon, Iron, s. S. 145. Sequoien, $C_{13}H_{10}$, in den Nadeln von Sequoia gigantea. Geruchlos. F. 105°. Turmerol, wahrscheinlich $C_{13}H_{18}O$, Alkohol aus Curcumaöl. Das von Thoms (1899) aus Perubalsam gewonnene Peruviol, dem die Formel $C_{13}H_{22}O$ gegeben wurde, erwies sich[1] als ein Gemisch von Nerolidol mit einer Verbindung von gleichem Siedepunkt. Kessylalkohol, $C_{14}H_{22}O_2$, ist neben seinem Acetat im japanischen Baldrianwurzelöl gefunden worden. F. 85°.

Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole.

Kaum weniger verbreitet und mannigfaltig wie die Terpenkörper mit 10 Kohlenstoffatomen treten in den höher siedenden Anteilen der ätherischen Öle die Sesquiterpenkörper auf, die als Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$, seltener $C_{15}H_{26}$, als Alkohole der Formel $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{26}O$ entsprechen. Ihre geringere technische Bedeutung hat ihr systematisches Studium verzögert. Nachdem aber die Konstitutionsermittlung im Gebiete der eigentlichen Terpenverbindungen in der Hauptsache erledigt ist, wendet sich nun die Forschung mit größerem Eifer auch deren höhermolekularen Begleitern zu. Es ist hauptsächlich das Verdienst Semmlers, wenn allmählich auch in die Chemie der Sesquiterpene Licht und Ordnung kommt.[2]

Es sind schätzungsweise gegen 100 Sesquiterpene beschrieben worden. Die Identität vieler derselben ist nicht zu bezweifeln, wenn dieselbe auch nur in einigen Fällen bisher zu erweisen war. Eine

1) Ber. der Firma Schimmel u. Co. 1914, S. 75.

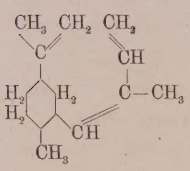
2) F. W. Semmler, Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole. Breslau 1910. — Eine ältere Monographie gab O. Schreiner, Milwaukee 1904.

Anzahl sind mit besonderen Namen belegt worden, einige sind nunmehr auch mehr oder weniger sicher in ihrer Konstitution erkannt worden. Bis vor wenigen Jahren war diese noch völlig unklar. Es hat sich nun gezeigt, daß es sich zumeist um hydrierte Naphtalinderivate in den mehrcyklischen Repräsentanten unter den Sesquiterpenkörpern handelt.

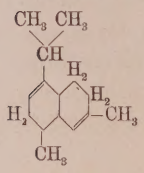
Die Annahme, daß es sich um Kondensationsprodukte von Terpenen mit dem Hemiterpen Isopren handle, konnten Semmler und Jakubowicz (1914) insofern bestätigen, als es ihnen gelang, Sesquiterpene durch Erhitzen auf 330° zu Terpenen aufzuspalten. Ein auf diese Weise aus α-Gurjunen gewonnenes Terpen erwies sich als identisch mit Terpinen.

Die Sesquiterpene bilden schwach gefärbte, ziemlich dicke Flüssigkeiten, die zwischen 250—280° sieden, schwach und meist wenig angenehm riechen und zum Teil leicht verharzen. Die entsprechenden Alkohole kristallisieren meist gut. Gesättigte 4-cyklische Vertreter sind allem Anscheine nach bisher niemals nachgewiesen worden.

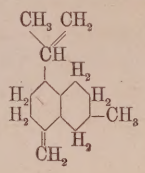
Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$. Monocyklisch. Zingiberen (Formel nebenstehend), im Ingweröl. Linksdrehend (Semmler und Becker 1913). Evoden im ätherischen Öl von Xanthoxylum (Evodia) aubertia (Semmler u. Schoßberger 1911). Als Evoden bezeichneten auch Asahina und Kashiwuki (1916) ein Terpen, das sie aus Evodia rutaecarpa isolierten und das mit dem aliphatischen Myrcen nahe verwandt sein dürfte. Weiter dürften hierher gehören das Carlinen im Carlinaöl von Carlina acaulis, das Limen, offenbar verbreiteter, da es im Limettöl, im Opoponaxöl, im hochsiedenden Campheröl, wahrscheinlich auch im Citronenöl und sibirischen Fichtennadelöl auftritt.



Von bicyklischen seien genannt: Das sehr verbreitete Cadinen im Kadeöl von Juniperus oxycedrus, im Wacholderbeeröl, in vielen anderen Coniferenölen, im Cubeben-, Betel-, Wermutöl u. a., d- und l-Form. Selinen im Sellerieöl (Semmler und Risse 1913). Dem Hauptprodukt dürfte die nebenstehende Formel zukommen. Daneben ist ein α-Selinen nachgewiesen, das an Stelle der semicyklischen Methylengruppe eine CH_3-Gruppe und die Doppelbindung im Ring trägt. Humulen im Hopfen- und Pappelknospenöl, Galipen im Öl von Galipea officinalis; Calamen im Calmusöl ist wahrscheinlich ein Naphtalinderivat. Caryophyllene im Nelkenöl (Eugenia caryophyllata), Pfeffer-, Zimtöl; über die wahrscheinliche Konstitution der beiden Hauptbestandteile des „Caryophyllens“ s. Semmler und Mayer 1911; ferner Deussen 1914.

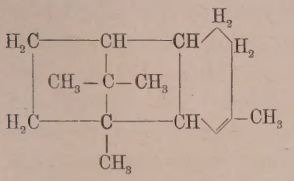


Cadinen

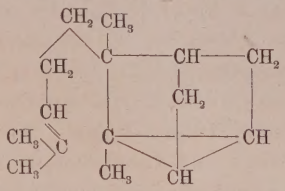


β-Selinen

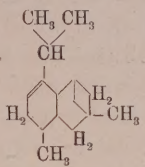
Tricyklische Sesquiterpene: Cedren im Cedernholzöl. α- und β-Gurjunen im ostindischen Copaivabalsamöl. Die α-Verbindung bildet $^2/_3$ des Rohgurjunen, linksdrehend, ist konstitutiv mit α-Santalen verwandt. β-Gurjunen, rechtsdrehend, schließt sich konstitutiv dem Cedren, Vetiven und Patchoulen an (Semmler und Jakubowicz 1914). Das Vetiven ist ein rechtsdrehendes Sesquiterpen des Vetiveröls. Im Öl von Pogostemon Patchouli sind mehrere Sesquiterpene nachgewiesen. Das α-Santalen des ostindischeu Sandelholzes ist nach Semmler der charakteristische Vertreter der Sesquiterpene vom „Tricyklentypus". Copaen, der Hauptbestandteil des afrikanischen Copaivabalsamöls, läßt sich in Cadinen überführen. Es ist der erste Vertreter der Sesquiterpene vom „Tricyklonaphtalintypus" (Semmler u. Stenzel 1914).



Cedren



α-Santalen



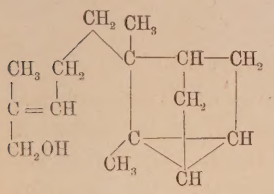
Copaen

Sesquiterpene $C_{15}H_{26}$. Ein Vertreter dieser Gruppe ist das Ferulen des Ammoniakgummiöls, monocyklisch. (Roenisch, Diss. 1916.)

Den tricyklischen Sesquiterpenen nahestehend, aber viel ungesättigter, ist der schon lange aufgefallene blaue Farbstoff mancher ätherischer Öle, der kürzlich von Sherndal[1] näher untersucht und als Azulen bezeichnet wurde.

Azulen, $C_{15}H_{18}$, Kp. 295—300°, findet sich in den hochsiedenden Anteilen der ätherischen Öle von Matricaria chamomilla, Achillea millefolium, im Cubeben-, Wermut-, Réunion-Geranium-, canadischen Schlangenwurzelöl und wohl noch in einigen anderen, blau bis grün gefärbten Ölen. Es ist einer der wenigen bisher bekannten gefärbten Kohlenwasserstoffe (s. Carotine). Bei der Reduktion wird es in eine Verbindung $C_{15}H_{26}$ übergeführt, die mit dem Dihydro-α-Gurjunen von Semmler identisch sein dürfte.

Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$. Calamenol, der dem Calamen entsprechende tertiäre Alkohol, im Calmusöl neben einem Isomeren. Kp_{13}. 150—160°. Costol (Semmler und Feldstein 1914), doppelt ungesättigter, bicyklischer primärer Alkohol, rechtsdrehend. Santalole, α-Santalol (Formel nebenstehend), rechtsdrehend, niedriger siedend, einfach ungesättigt, tri-



1) Sherndal, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 167. 1537 (1915).

cyklisch; β-Santalol doppelt ungesättigt, bicyklisch. Beide im Öl des weißen ostindischen Sandelholzes. Im Sandelholzöl ist auch ein Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ angegeben worden. Ein Gemisch ähnlicher Alkohole (Amyrole) im westindischen Sandelholzöl. Betulol, bicyklisch, linksdrehend, im Birkenknospenöl (Semmler, Jonas und Richter 1918). Vetivenol im Vetiveröl.

Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$. Die meisten Sesquiterpenalkohole gehören dieser Reihe an. Die Konstitution ist bei keinem noch sichergestellt. Für das Zingiberol des Ingweröls wurden von Brooks (1916) Formeln vorgeschlagen, die noch der Bestätigung bedürfen. Es steht im gleichen Verhältnis zum Zingiberen wie Santalol zu Santalen. Die Großzahl der hierher zu zählenden Alkohole sind mehrcyklisch. Monocyklisch ist das Elemol (Semmler und Liao 1917). Bicyklisch sind Eudesmol in zahlreichen Eucalyptusölen, ihm sehr ähnlich das Globulol aus Eucalyptus globulus (Semmler u. Tobias 1913), wahrscheinlich auch das Cadinol, ein tertiärer Alkohol aus Galbanumöl (Semmler und Jonas 1914). Cedrol (Cederncampher), ein tertiärer Alkohol des Cypressen- und Cedernholzöls, F. 85°, wird begleitet vom isomeren Pseudocedrol und dem Cedrenol $C_{15}H_{24}O$ (Semmler und Risse 1912). Viele dieser Alkohole werden als Campher bezeichnet. So sind noch etwas näher bekannt geworden: Cubebencampher im alten Cubebenöl, F. 68—70°, Patchoulicampher, Matico-, Eucalyptus-, Ledumcampher. Ferner das nach Maiglöckchen riechende Atractylol aus Atractylis ovata, das Guajol im ätherischen Öl von Guajakhölzern u. a.

Einige weitere Verbindungen der gleichen Zusammensetzung haben sich als aliphatischer Natur erwiesen; s. S. 112.

Sauerstoffreichere Sesquiterpenderivate.

Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$, im Calmusöl, F. 168°. Im Costuswurzelöl fanden Semmler u. Feldstein (1914) die bicyklischen Verbindungen: Costuslacton $C_{15}H_{20}O_2$, Dihydrocostuslacton $C_{15}H_{22}O_2$ und Costussäure $C_{15}H_{22}O_2$. Alantolacton, der Hauptbestandteil des Alantöls von Inula helenium, F. 76°, ist isomer mit Costuslacton und nach Semmler ein Derivat des hydrierten Naphtalins. Der Costussäure isomer ist die Vetivensäure des Vetiveröls.

Diterpene und deren Sauerstoffderivate.

Diterpene sind Bestandteile von ätherischen Ölen, Harzen und Balsamen. Die einzelnen Glieder sind noch wenig bekannt, da sie sehr hoch sieden und keine gut kristallisierenden Derivate liefern. Die früher beschriebenen Diterpene waren durch Behandeln ätherischer Öle oder einzelner Fraktionen derselben mit Schwefel- oder Phosphorsäure gewonnen

worden. Dies gilt für das Colophen aus Terpentinöl, für das Dicinen aus Wurmsamenöl u. a. Natürlich auftretende Diterpene sind erst vor wenigen Jahren von Semmler, Rosenberg und Jonas (1913) in dem hochsiedenden Campheröl aufgefunden und rein dargestellt worden. Eines derselben, das α-Camphoren, wurde auch synthetich erhalten. Dieses Diterpen $C_{20}H_{32}$ ist monocyklisch, inaktiv. Kp_6. 177°. Es entsteht durch Polymerisation aus 2 Mol. Myrcen. β-Camphoren ist bicyklisch. Im ätherischen Öl der Sugiblätter von Cryptomeria japonica fand So Uchida (1916) ein neues Diterpen α-Cryptomeren $C_{20}H_{32}$, daneben ein Lacton $C_{20}H_{32}O_2$. Im Javacitronellöl ist das erste Diterpenoxyd, das Dicitronelloxyd $C_{20}H_{34}O$ gefunden worden (Spornitz 1914). Schwach linksdrehend. Kp_{12}. 182°. Ein Diterpenalkohol $C_{20}H_{32}O$, F. 118°, rechtsdrehend, ist im ätherischen Öl des Holzes von Erythroxylon monogynum angegeben worden.

Polyterpene, Kautschukarten.

Kautschuk $(C_5H_8)_x$ ist der Hauptbestandteil des geronnenen Milchsafts tropischer Euphorbiaceen, Apocyneen, Artocarpeen, Compositen, Campanulaceen usw. Die Pflanzen unserer Klimate führen nur wenig Kautschuk. Am reichsten sind noch die Composite Lactuca viminea, deren relativer Kautschukgehalt von 0,5% der Trockensubstanz den der technischen Kautschukpflanzen übertrifft, ferner Euphorbia cyparissias (0,27%). Für die Kautschukgewinnung kommen hauptsächlich in Betracht: In Südamerika Hevea brasiliensis, verschiedene andere Hevea- und Sapiumarten, Casilloa Ulei, Hancornia speciosa; in Indien (Plantagenkautschuk) Ficus elastica, Hevea; in Afrika Kickxia elastica, Landolphiaarten, Clitandra.

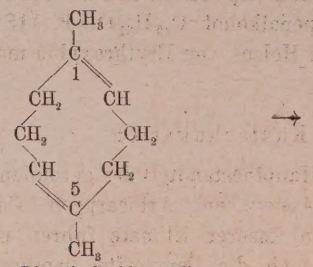
Der Rohkautschuk enthält neben dem Kohlenwasserstoff Kautschuk noch Eiweißstoffe, Fette, Kohlenhydrate, Harze und andere organische wie unorganische Verunreinigungen. Die reine Kautschuksubstanz bildet eine weiße, amorphe Masse, die sich in Chloroform colloidal löst und die durch Alkohol wieder ausgefällt werden kann. Bei der trockenen Destillation entsteht Isopren, welches nach verschiedenen Methoden, auch schon beim langen Aufbewahren durch Polymerisation in Kautschuk überführbar ist (Tilden 1892).

Die Synthese des Kautschuks ist in den letzten Jahren nach vielen Methoden geglückt; es wurden von 1909—1913 allein mehr als 500 Patente genommen. Dann aber ist von Steimmig[1] angegeben worden, daß der synthetische Kautschuk sich vom natürlichen unterscheide. Der natürliche bildet ein Diozonid, das, wie Harries zeigte, beim Kochen mit Wasser in Lävulinsäurealdehyd und dessen Peroxyd zerfällt. Daraus

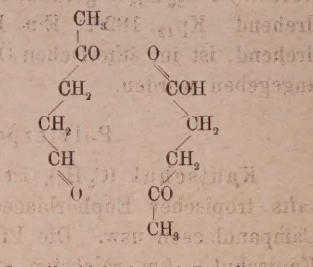
1) Steimmig, Ber. d. d. chem. Ges. 47. 350. 852 (1914).

wurde geschlossen, daß der Naturkautschuk ein Polymeres des 1,5-Dimethylcyklooctadiens sei.[1]

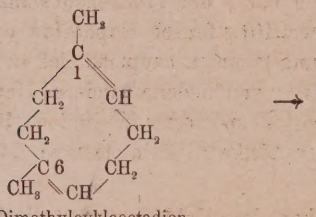
Nach Steimmig geben die aus Isopren gewonnenen künstlichen Kautschukarten (den sogenannten Natriumkautschuk ausgenommen, dessen Spaltungsprodukte nicht genügend bekannt sind) bei der Spaltung ihres Diozonids außer Lävulinaldehyd noch Acetonylaceton und Bernsteinsäure; der künstliche Kautschuk würde demnach außer der 1,5- auch die 1,6-Dimethylcyklooctadienpolymere enthalten. Demgegenüber hält Harries[2] daran fest, daß sehr gut gereinigtes Isopren die im natürlichen Kautschuk nicht vorhandene 1,6-Modifikation bei der Wärmepolymerisation nur spurenweise oder in geringer Menge gibt.



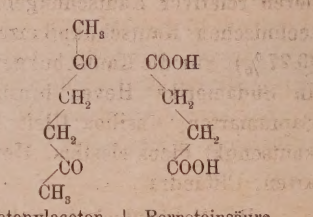
1,5-Dimethylcyklooctadien



Lävulinaldehyd (und Lävulinsäure)



1,6-Dimethylcyklooctadien



Acetonylaceton + Bernsteinsäure

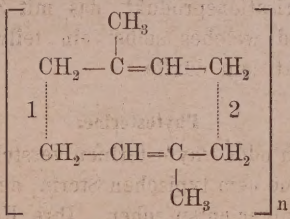
Durch die Untersuchungen von Harries ist der Naturkautschuk ca. 10 Jahre lang als ein Polymeres des 1,5-Dimethylcyklooctadiens gehalten worden. Nunmehr hat Harries[3] selbst gezeigt, daß diese Annahme fallen gelassen werden muß. Der natürliche Kautschuk lagert HCl an; beim Wiederabspalten desselben erhält man ein kautschukähnliches Regenerat, dessen Ozonid bei der Spaltung Ketone liefert, wie Diacetylpropan $C_7H_{12}O$, ein Triketon $C_{11}H_{18}O_3$ und ein Tetraketon $C_{15}H_{24}O_4$. Aus den Ergebnissen dieser neuen Untersuchungen ist zu schließen, daß zwar das Kautschukmolekül einen ringförmigen Komplex enthält, in dem der Rest $=C\cdot(CH)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH=$ regelmäßig wieder-

1) Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **38**. 1195 (1905).

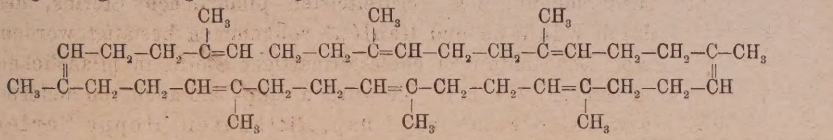
2) Harries, ebenda **47**. 573 (1914). — **48**. 863 (1915).

3) Harries, ebenda **46**. 2590 (1913). — **47**. 784 (1914). — Annal. d. Chem. **406**. 173 (1914). Über den letzten Stand der Kautschuk-Synthese s. Staudinger, Schweizer Chemiker-Zeitung, **1919**. 1.

kehrt. Die Ringe haben vielleicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$ (Diterpen), $C_{25}H_{40}$ usw., da dies aber noch nicht festgestellt ist, so soll nach dem Vorschlag Harries' das Kautschukmolekül in Form von Octadienringen weiter formuliert werden, aber mit punktierten Linien an jenen Stellen, wo die C_5H_8-Reste zusammentreten. Wird später die Anzahl der Glieder des Rings bekannt, so werden an jenen Stellen die entsprechenden Zahlen eingefügt. Sollte es sich z. B. herausstellen, daß der natürliche Parakautschuk aus n polymerisierten 20-Ringen besteht, von denen jeder die Zusammensetzung $C_{25}H_{40}$ besitzt, so ist das gesamte Molekül zu formulieren:



Man hatte früher die Existenz so vielgliedriger Ringe nicht für möglich gehalten. Auf Grund seiner synthetischen Arbeiten hält J. Ostromysslenski[1] den Kautschuk für ein Tetrameres des β-Myrcens oder ein Octomeres des Isoprens. Die 8 Isoprenkerne sollen zu einem 32-gliedrigen Ringe vereinigt sein:



An den Kautschuk reihen sich die Getah-Gutta $(C_{10}H_{16})_x$, die Bala-Gutta und die Chicla-Gutta, die beiden letzteren $(C_{10}H_{16})_x$ oder $(C_{10}H_{18})_x$. Getah-Gutta ist der Kohlenwasserstoff und Hauptbestandteil der Guttapercha, die aus dem Milchsaft verschiedener Pflanzen gewonnen wird, so von Isonandra gutta (Sapotaceen), von verschiedenen Euphorbiaceen, Apocyneen, Asclepiadaceen. Der reine Kohlenwasserstoff bildet ein weißes, amorphes Pulver. F. 53°. Löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther. Der Guttaperchakohlenwasserstoff zeigt andere Eigenschaften wie Kautschuk und hat offenbar eine davon recht verschiedene Konstitution. Harries hatte die beiden Verbindungen (1905) als Stereoisomere erklärt, da auch die Getah-Gutta als Polymeres des 1,5-Dimethylcyklooctadiens angesehen wurde. Nach Tschirch[2] ist übrigens der Kohlen-

1) J. Ostromysslenski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. (1915). Ostromysslenski erhielt für seine Arbeiten über die Synthese von Kautschuk aus Alkohol den ersten Preis im Preisausschreiben der russischen Regierung über die Verwertung des Alkohols.

2) Tschirch, Schweizer Chemiker-Zeitung, **1919**. 153.

wasserstoff des Kautschuks, den er Kautschugutta nennt, keine einheitliche Substanz, sondern entweder ein Gemisch von Polymeren verschiedenen Grades der gleichen Grundsubstanz oder ein solches verwandter Stoffe.

Bala-Gutta ist der Hauptbestandteil der Balata aus dem Milchsaft der Sapontacee Mimusops Balata. Der Gatah-Gutta ähnlich, aber kristallisierbar. Chicla-Gutta ist der Kohlenwasserstoff des Kaugummi, gewonnen aus der mexikanischen Sapotacee Achras Sapota.

Cardol[1], $C_{32}H_{48}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$, eine kautschukähnliche Verbindung aus Anacardnüssen. Bei der Destillation unter vermindertem Druck entsteht ein Depolymerisationsprodukt, das mit Zinkstaub destilliert zu 1,3-Butadien führt und welches selbst ein teilweise hydriertes mehrkerniges Furanderivat sein dürfte.

Phytosterine.

Unter pflanzlichen oder Phytosterinen versteht man hochmolekulare, fettähnliche Alkohole, die dem typischen Sterin, dem Cholesterin tierischer Organe, mehr oder weniger entsprechen. Ihre Konstitution war bis vor kurzem fast gar nicht erforscht. Man begnügte sich mit dem Hinweis, daß die Übereinstimmung der meisten Sterine in Zusammensetzung und den meisten äußeren Eigenschaften mit dem Cholesterin eine ganz ähnliche Konstitution voraussehen lasse. Diese Annahme ist jetzt durch die nähere Untersuchung des verbreitetsten pflanzlichen Sterins, des Sitosterins, durch Windaus und Rahlén[2] vollkommen bestätigt worden.

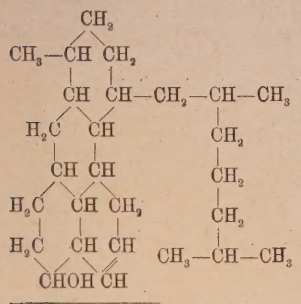
Die ersten Beobachtungen cholesterinartiger Stoffe in pflanzlichen Fetten rühren von Beneke her. Sie wurden dann bald auch von anderen Untersuchern wie Lindenmeyer, Knop, Ritthausen, Hoppe-Seyler (1866), später von Jacobson (1889) gefunden und näher durch E. Schulze mit Barbieri, Likiernik und Ritter charakterisiert. Die Verschiedenheit eines Pflanzensterins vom Cholesterin zeigte zuert Hesse (1878) an jenem der Calabarbohne. Er führte die Bezeichnung Phytosterin ein. Burian nannte (1897) das Sterin der Weizenkeimlinge, das auch sonst aufgefunden wurde und sich mit jenem der Calabarbohne identisch erwies, Sitosterin. Nach Windaus sollen die allermeisten bisher aufgefundenen Phytosterine mehr oder weniger reines Sitosterin sein. Dieses Sitosterin ist dem Cholesterin isomer und offenbar von gleicher Konstitution. Für die meisten Phytosterine wird die Formel $C_{27}H_{46}O$ oder auch $C_{27}H_{44}O$ angegeben. Die Anzahl der Wasserstoffatome ist besonders bei den weniger gut erforschten Sterinen unsicher. Cholesterin ist nach Diels und Windaus $C_{27}H_{46}O$, nach Mauthner und Suida $C_{27}H_{44}O$. Das Sitosterin unterscheidet sich vom Cholesterin durch den niedrigeren Schmelzpunkt, andere Kristallform und einen anderen Betrag des Dre-

1) Spiegel u. Corell, Ber. d. d. pharm. Ges. **23**. 356 (1913).
2) Windaus u. Rahlén, Zeitschr. f. physiol. Chem. **101**. 223 (1918).

hungsvermögens. Eine Reihe sterinartiger Alkohole wurden mit besonderen Namen und ganz anderen Formeln belegt, so Angelicin, Cincholl, Cupreol, Quebrachol, Rhamnol, Cholestol. Auch diese dürften Phytosterine sein und sind speziell dem Sitosterin ähnlich. Gut charakterisierte, vom Sitosterin verschiedene Sterine sind das Brassicasterin und das Stigmasterin. Die Sterine der Pilze und Bakterien zeigen Besonderheiten und werden darum getrennt beschrieben.

Die Phytosterine scheinen niemals in den Fetten völlig zu fehlen, wenn sie auch meist nur in sehr geringen Mengen auftreten. Sie wurden meist aus Samen erhalten, finden sich aber anscheinend auch in allen anderen Organen, so in Blättern, Blüten, Wurzeln, Rinden. Sie treten nicht nur frei, sondern auch gebunden, als Ester auf. Solche Ester, es dürfte sich in der Regel um solche der verbreitetsten Fettsäuren handeln, sind bisher selten näher charakterisiert worden, da die Sterine erst nach der Verseifung nachgewiesen zu werden pflegen. Seit kuzem ist auch bekannt, daß Glukoside der Phytosterine, die man als Phytosteroline bezeichnet hat, natürlich auftreten.

Die Sterine sind den Lipoiden zuzurechnen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, Äther, Chloroform usw. Das Cholesterin (von chole und stearin, wörtlich also so viel wie Gallentalg, Chevreul) ist in tierischen Zellen allgemein anzutreffen, besonders reichlich im Nervengewebe, in der Galle, Gallensteinen. Es ist ein ungesättigter sekundärer Alkohol, der Seitenketten, auch die für die Terpene so charakteristische Isopropylgruppe, aufweist.[1] Das Sitosterin hat ebenfalls eine sekundäre Alkoholgruppe und eine Doppelbindung. Auch in den Oxydations- und Reduktionsprodukten tritt die gleiche Analogie wie in den natürlichen Sterinen auf. Identische Abbauprodukte wurden bisher aber nicht erhalten. Man muß nach den Untersuchungen von Windaus und Rahlén annehmen, daß das Sitosterin und wohl auch andere Sterine, die der Formel $C_{27}H_{46}O$ entsprechen, von gleicher Struktur mit dem Cholesterin sind. Die Isomerie des Sitosterins mit dem Cholesterin ist wenigstens sicher nicht durch eine verschiedene Lage der Doppelbindung oder der OH-Gruppe bedingt. Sie ist demnach offenbar räumlicher Art und in der Tat zeigt das für Cholesterin und also auch für Sitosterin derzeit wahrscheinlichste Strukturbild genügend asymmetrische Kohlenstoffatome, um eine sehr große Zahl stereoisomerer Verbindungen zu gestatten.



1) Zur Chemie des Cholesterins s. besonders die Arbeiten von Windaus, deren letzte (27.) in den Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 170 (1919) und ferner Zeitschr. f. physiol. Chem. **102**, 160 (1918).

Die Sterine sind durch charakteristische Farbenreaktionen ausgezeichnet, die aber kein ganz sicheres Gruppenmerkmal sind, da einerseits die Reaktionen bei sterinartigen Verbindungen (s. Sterine der Pilze) versagen können, während auch einige den typischen Sterinen weniger nahestehende Verbindungen sie zeigen. Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften der Sterine ist die Fähigkeit, mit Saponinen in kaltem Alkohol unlösliche Verbindungen zu bilden und damit deren Entgiftung zu bewirken. Am besten studiert sind die auch für die Analyse der Sterine verwendeten Digitonninadditionsprodukte.

Sterine höherer Pflanzen.

Rhamnosterin, $C_{13}H_{28}O_2$, s. aliphatische Verbindungen.

Sterine, $C_{20}H_{34}O$. Verbasterin (Klobb 1911) aus Verbascum Thapsus. Hexagonale Blättchen. F. 142—144°. Linksdrehend. Die Zusammensetzung ist möglicherweise auch $C_{17}H_{28}O$ oder $C_{18}H_{30}O$. Das Rhamnol der Sagradarinde, der Ko-sum-Früchte und von Rhamnus purshiana ist identisch befunden worden mit dem Sterin $C_{20}H_{34}O$ aus Rumex Ecklonianus. Tafeln. F. 135°. Linksdrehend. Das isomere Sterin von Citrullus colocynthis ist rechtsdrehend. F. 159°. Es sind noch mehrere isomere Alkohole beschrieben worden, von denen das Quebrachol mit Rhamnol identisch zu sein scheint.

Homotaraxasterin, $C_{25}H_{40}O$, in der Taraxacumwurzel. Nadeln. F. 163°. Rechtsdrehend.

Sterine, $C_{27}H_{46}O$. Sitosterin, das verbreitetste Phytosterin. Sicher nachgewiesen außer in Calabarbohnen und Weizenkeimlingen auch in jenen des Roggens, im Leinöl.[1] Das Hydrocarotin von Husemann (1861) erwies sich als ein Gemisch von 90% Sitosterin und 10% Stigmasterin.[2] Sojasterin besteht wahrscheinlich ebenfalls zum größten Teil aus Sitosterin. Sitosterin wurde auch als Spaltungsprodukt von Physterolinen wie Ipuranol erkannt. Kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen mit 1 Mol. H_2O, aus Äther wasserfrei in Nadeln. F. 137°. Linksdrehend.

Als Parasitosterin wurde von Burian ein Sterin bezeichnet, welches das Sitosterin in Weizenkeimlingen begleitet. Andere Isomere sind das Verosterin im Rhizom der Veronica virginica und im Rhabarber (Tutin u. Clever 1911), Nadeln mit 1 Mol. H_2O, F. 136°, linksdrehend. Cluytiasterin aus Cluytia similis. F. 159°. 1 Mol. H_2O, linksdrehend. In der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides ein Sterin, F. 214°, rechtsdrehend. Als Slanutosterin wurde ein isomeres Phytosterin der Früchte von Cicer arietinum bezeichnet. F. 137°. (Zlatarow 1916.)

1) Windaus u. Hauth, Ber. d. d. chem. Ges. **40**. 3682 (1907).
2) Beschke, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 1853 (1914).

Brassicasterin, $C_{28}H_{46}O$, im Rüböl (Brassica napus). Hexagonale Blättchen mit 1 Mol. H_2O. F. 148°. Dreht stärker links als Sitosterin und Stigmasterin (Windaus und Welsch 1909). Das gleiche Sterin wahrscheinlich auch in Erythrina subumbrans. Ein Sterin aus Insektenpulver, $C_{28}H_{48}O$, F. 183°.

Taraxasterin, $C_{29}H_{48}O$, in der Taraxacumwurzel, in den Blüten von Anthemis nobilis. Nadeln mit $2^1/_2$ H_2O. F. 217—219°. Rechtsdrehend.

Stigmasterin, $C_{30}H_{48}O$, begleitet das Sitosterin in der Calabarbohne (Physostigma venenosum), in der Mohrrübe, Sojabohne.[1] Aus Alkohol Blättchen mit 1 Mol. H_2O. F. 170°. Linksdrehend. (Windaus und Hauth 1906.)

Anthesterin, das Sterin von Anthemis nobilis, nach Klobb (1911) $C_{31}H_{52}O + 3\,H_2O$, ist nach Power und Browning nur ein unreines Taraxasterin.

Das von Likiernik (1891) zuerst in Samenschalen von Lupinus luteus gefundene Lupeol dürfte recht verbreitet sein. Seine Formel soll $C_{26}H_{42}O$ sein, nach Cohen $C_{31}H_{50}O$. Es ist wahrscheinlich mit Anthesterin bzw. Taraxasterin identisch. Nadeln. F. 215°. Es wurde auch als Ester in Guttaperchaharzen nachgewiesen, ferner als Zimtsäureester in der Balata (von Tschirch als Kristallalban beschrieben). Die von Tollens und Sack (1904) beschriebenen Alkohole Alstol, Alstonin und Isoalstonin im Bresk, dem coagulierten Milchsaft von Alstonia costulata, sind nach Cohen (1907) als ein Gemisch von Lupeol und Amyrin aufzufassen. Das Lupeol bildet so einen natürlichen Übergang zu jenen Alkoholen, die zwischen Polyterpenen, Sterinen und Harzalkoholen stehen, von denen die Amyrine am verbreitetsten auftreten (s. Verbindungen unbekannter Stammsubstanz).

Sterine von Pilzen und Bakterien.

Sie sind noch weniger untersucht als jene der grünen Pflanzen, unterscheiden sich von diesen durch das Fehlen der Rotfärbung mit Chloroform-Schwefelsäure.

Ergosterin, nach Tanret $C_{27}H_{42}O$, $C_{24}H_{40}O$ nach Ottolenghi, wäre im letzteren Falle vielleicht ein niederes Homologes des Sitosterins und Cholesterins, kommt vom Fungisterin begleitet im Mutterkorn und anderen Pilzen vor. Die Identität der Sterine aus Amanita muscaria, Lactaria piperata, Lycoperdon, Hypholoma fasciculare, Ustilago u. a. ist aber nicht sichergestellt. Zellner[2] erhielt ähnliche Sterine aus Poly-

1) Matthes u. Dahle, Arch. d. Pharm. **249**. 436 (1911).
2) Zellner, Monatsh. f. Chem. **34**. 321 (1913). — **32**. 133 (1911).

porus betulinus; den aus Fliegenpilz gewonnenen gab er die Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O$ und $C_{24}H_{40}O$.

Kristallisiert mit 1 Mol. H_2O. F. 165°. Stark linksdrehend. In organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als Cholesterin.

Fungisterin, $C_{25}H_{40}O$ nach Tanret, F. 144°. Linksdrehend. Sehr ähnlich dem Ergosterin.

In Lycoperdon gemmatum fand Ikeguchi[1] eine sterinähnliche Verbindung der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16}O)_n$; sie gab aber keine Digitonin-, auch keine Acetylverbindung.

Bei Bakterien sind Sterine wiederholt nachgewiesen, aber nie näher charakterisiert worden. Über das Hefecholesterin, vielleicht $C_{26}H_{44}O$, liegen keine bestimmten Angaben vor. In Flechten wurden Sterine gefunden, dagegen ist über Algensterine nichts bekannt, obwohl gerade hier Untersuchungen von Interesse wären, da man die Erdölbildung mit marinen Ablagerungen von Algenresten in Zusammenhang gebracht hat (Czapek, Biochemie 1913).

Mykol, $C_{29}H_{56}O$, von Tamura[2] in Tuberkelbacillen und Mykobakterium lacticola aufgefundener, wahrscheinlich ein gesättigter und somit wohl ringförmig gebauter Alkohol, der die Farbenreaktionen der Sterine nicht gibt und Brom nicht addiert, sondern durch Substitution 1 Atom Brom aufnimmt.[3] Er kommt in „nichtsäurefesten" Bakterien, wie z. B. Diphteriebacillen, nicht vor. Schneeweiße, kleine Kristallwärzchen, F. 66°. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol und Antiformin (Desinfektionsmittel aus 10%igem Eau de Javelle und 5—10%iger Kalilauge). Leicht löslich in Chloroform, Petroläther, Äther.

Nach Issoglio (1917) enthält Elephomyces hirtus, eine Trüffelart, eine Mikosterin, $C_{30}H_{54}O_3$, genannte Verbindung, F. 265°, die den Phytosterinen sich ähnlich verhält, von den Sterinreaktionen aber nur die nach Liebermann-Burchhard gibt.

Sterinkohlenwasserstoffe.

Vor kurzem fand A. B. Weinhagen[4] im Fett der Reiskleie neben Phystosterin einen Kohlenwasserstoff, dessen Kohlenstoffgehalt für die Zusammensetzung $C_{27}H_{48}$ sprach. Er erwies sich als gesättigt. Schmelzpunkt (80°) und Eigenschaften zeigten Übereinstimmung mit dem durch Abbau von Cholesterin zugänglichen β-Cholestan, das als Stammkohlenwasserstoff des Cholesterins angesehen wird. Diese Kohlenwasserstoffe geben nicht die Farbenreaktionen der Sterine. Ähnliche Kohlenwasser-

1) Ikeguchi, Zeitschr. f. physiol. Chem. **92**. 257 (1914).

2) Tamura, Zeitschr. f. physiol. Chem. **87**. 85 (1913).

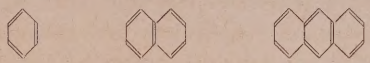
3) So verhält sich auch das Cholestol aus Chinarinde (Liebermann 1885) und das oben genannte Lupeol.

4) A. B. Weinhagen, Zeitschr. f. physiol. Chem. **100**. 164 (1917).

stoffe sind bisher nicht natürlich aufgefunden worden, denn die von Weinhagen zum Vergleiche herangezogenen Kohlenwasserstoffe, darunter auch das mehrfach nachgewiesene Heptakosan, $C_{27}H_{56}$ (s. S. 115), müssen aliphatischer Natur sein, während der Kohlenwasserstoff des Reisfetts nur infolge seiner mehrfachen Ringschlüsse gesättigt sein kann. Er schmilzt auch weit höher, als die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Aromatische Verbindungen.
(Benzolderivate.)

Zu den Verbindungen der aromatischen Reihe zählt man nicht nur die Abkömmlinge des Benzols (I.) selbst, sondern auch jene des Naphtalins (II.), des Anthracens (III.), des Phenanthrens usw. Von diesen Stammsubstanzen mit „kondensierten" Benzolringen kommen hier nur Naphtalin und Anthracen in Frage. Einfache Abkömmlinge des Phenanthrens hat man bisher im Pflanzenreich nicht angetroffen. Unter den heterocyklischen Verbindungen werden wir in den Alkaloiden der Morphingruppe eine Reihe von Pflanzenstoffen kennen lernen, in denen ein hydriertes Phenantrenskelett nachweisbar ist. Ferner ist die Stammsubstanz gewisser, in ihrer Konstitution noch aufzuklärender Harzsäuren, das Reten, als Phenantrenderivat erkannt.



I. II. III.

Weitaus die Mehrzahl der aromatischen Pflanzenstoffe sind Abkömmlinge des einkernigen Benzols. Nur solche gehören auch zu allgemein verbreiteten Zellbausteinen (Eiweißaminosäuren). Hydrierte Naphtalinderivate haben wir bereits einige kennen gelernt. Hier kämen nur die Juglone und einige ihnen verwandte Chinone (Naphtochinone) hinzu. Von den Derivaten des Anthracens sind eine Reihe von Farbstoffen und Arzneistoffen von mehr praktischem als biologischem Interesse. Auch hier handelt es sich in der Hauptsache um Chinone (Anthrachinone); wir werden somit Vertreter verschiedener Ringsysteme fast nur bei den Chinonen antreffen. Es empfiehlt sich daher, unserer Einteilung der aromatischen Verbindungen nicht die Art der Ringsysteme, sondern jene der Funktionen zugrunde zu legen, wobei in den nachfolgenden Gruppen stets auch die Funktionen der vorausgegangenen eingeschlossen werden.

Wir teilen die Benzolderivate daher ein in:

Aromatische Kohlenwasserstoffe,
Reinaromatische Benzolderivate (Phenole und Chinone),
Fettaromatische Verbindungen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind bisher nur ganz vereinzelt angetroffen worden, wenn wir von dem „aromatischen Terpen“ Cymol absehen. Sie sollen als funktionslose Verbindungen vorangestellt werden, gleichgültig, ob sie „Seitenketten“ aufweisen oder nicht. Reinaromatisch sind streng genommen nur die Phenole, da die Chinone nicht mehr die charakteristische Verteilung der Doppelbindungen aufweisen. Indessen ist es gebräuchlich, sie den aromatischen Stoffen zuzuzählen. Unter fettaromatischen Verbindungen verstehen wir solche, die aliphatische, funktionstragende Seitenketten aufweisen. Diese Verbindungen, Alkohole, Amine, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, sind zum allergrößten Teil auch ein- oder mehrwertige Phenole. Dagegen finden wir nur wenige Chinone mit gleichzeitig aliphatischen Funktionen, weshalb wir solche Verbindungen den Chinonen angegliedert haben.

Allgemeine Eigenschaften der aromatischen Verbindungen. Am auffallendsten erscheint der trotz des geringen Wasserstoffgehaltes doch in mancher Richtung „gesättigt“ erscheinende Zustand der Benzolabkömmlinge. Während Hexan 16,28% H, Cyklohexan noch 14,28% H enthält, ist im Benzol nur mehr 7,69% H anzutreffen. Wohl kann man die Addition von Wasserstoff- oder Halogenatomen erzwingen, im allgemeinen sind aber die Benzolderivate viel mehr der Substitution, dem Ersatz von Wasserstoffatomen durch andere Elemente oder Atomgruppen zugänglich. Auffallend gegenüber den Derivaten des Methans ist auch die Festigkeit, mit welchen eingetretene Halogenatome im Molekül gebunden sind und sich dem Austauch gegen andere Substituenten widersetzen. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe gehören zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien der chemischen Technik. Ihre erste Umwandlung muß mit stark wirkenden Agentien erzwungen werden. Man gelangt dann durch Anwendung von konzentrierten Säuren besonders zu den Nitroverbindungen und den Sulfosäuren, von diesen zu den Aminen, Phenolen usw. Im Pflanzenreich findet man einfache Phenole nur als Produkte des Abbaues, einfachste aromatische Amine (Aniline) überhaupt nicht, sondern nur Aminocarbonsäuren und fettaromatische Amine (siehe Anthranilsäure, Tyramin).

Die Beziehungen der Derivate zum Benzol sind engere als jene der aliphatischen Verbindungen zum Methan. Dies zeigt sich nicht nur darin, daß tatsächlich für die Gewinnung einer Unzahl aromatischer Verbindungen mit Vorteil vom Benzol selbst ausgegangen werden kann. Die Derivate sind auch durch verhältnismäßig einfache Reaktionen in Benzol wieder rückverwandelbar. Oft lassen sich z. B. isomere Derivate zu verschiedenen Benzolcarbonsäuren oxydieren, diese zu Benzol abbauen.

Der Phenylrest C_6H_5 hat einen stärker sauren (negativen) Charakter als etwa der Äthylrest. Als Ursache nimmt man den „acidifizierenden“ Einfluß der Doppelbindungen an. Die Phenole sind daher stärker sauer

als die Alkohole, bilden daher auch beständigere Alkaliverbindungen (Phenolate). Die saure Natur der Phenole spiegelt sich in vielen Bezeichnungen (Carbolsäure, Lapachosäure, Chrysophansäure, Farnsäuren) für Verbindungen, die keine Säuren (Carbonsäuren) darstellen, ihre sauren Eigenschaften vielmehr Phenolgruppen verdanken.

Isomerie. Von besonderem Interesse ist hier die sogenannte Kern- oder Ortsisomerie. Im Benzol selbst sind die 6 Wasserstoffatome gleichwertig. Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms kann daher stets nur ein einziges Monoderivat entstehen. Unter der Voraussetzung der Gleichartigkeit der Substituenten gibt es dann je 3 isomere Disubstitutionsprodukte sowie Triderivate und Tetrasubstitutionsverbindungen, dagegen nur je ein Penta- und Hexaderivat. Sind die eintretenden Substituenten aber ungleich, dann haben wir 3 Biderivate, aber schon 6 isomere Triderivate, wenn 2 der Substituenten gleich sind, und schon 10 Isomere, wenn alle 3 ungleicher Art sind. Noch kompliziertere Verhältnisse zeigen die Derivate des Naphtalins und des Anthracens. Ersteres besitzt bereits 2, letzteres 3 isomere Monoderivate.

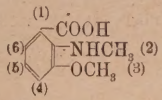
Je nach der gegenseitigen Lage der Substituenten unterscheidet man Ortho- (o-), Meta- (m-) und Para- (p-)Verbindungen. Wir haben also 3 Dioxybenzole (zweiwertige Phenole):

o-Dioxybenzol (Brenzcatechin)

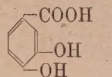
m-Dioxybenzol (Resorcin)

p-Dioxybenzol (Hydrochinon)

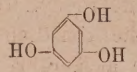
Die Triderivate sind entweder vicinal (v), asymmetrisch (a) oder symmetrisch (s) substituiert; z. B.:



v-2-Methylamino-3-methoxybenzoesäure (Damasceninsäure)



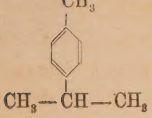
a-3,4-Hydroxybenzoesäure (Protocatechusäure)



s-Trioxybenzol (Phloroglucin)

Bei komplizierteren Verbindungen empfiehlt sich die Numerierung der Stellung der Substituenten, die für jede Kategorie von Verbindungen nach einem festgesetzten Schema erfolgt.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.



Cymol, $C_{10}H_{14}$, den Terpenen nahestehender, besonders bei Labiaten und Umbelliferen verbreiteter Bestandteil ätherischer Öle. Im Kümmelöl (Cuminum cyminum), Thymian-, Quendel-, Eucalyptus-, Ajowanöl u. a. Angenehm riechende Flüssigkeit, Kp. 176°.

Styrol, Vinylbenzol, C_8H_8, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, im Styraxbalsam, dem Wundsekret der Rinde von Liquidambar orientalis. Benzolähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp. 144°.

Naphtalin, $C_{10}H_8$, wurde von v. Soden und Rojahn (1902) als Bestandteil der hauptsächlich aus Caryophyllen bestehenden Kohlenwasserstoffe eines Nelkenstielöls und im ätherischen Öl einer Liquidambarrinde (Styrax) nachgewiesen. Es ist bekanntlich im Steinkohlenteer in reichlicher Menge (4—9%) vorhanden und technisch sehr wichtig (Indigosynthese). Es bildet in Wasser unlösliche, in heißem Alkohol und Äther leicht sich lösende Blätter von charakteristischem Geruch. F. 80°, Kp. 218°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, unzersetzt sublimierbar.

Reinaromatische Benzolderivate.

Phenole.

Hier werden nur die dem Phenol par excellence sich anschließenden Verbindungen, wie ihre Äther, ausschließlich sind es Methyläther, besprochen. Die Bezeichnung Phenol ist entstanden aus Phenylhydrat (Laurent 1842). Phenyl ist die Bezeichnung des Restes C_6H_5 und ist abgeleitet von $\varphi\alpha\acute{\iota}\nu\omega$ = leuchte; die Bezeichnung hängt mit der Auffindung des Benzols in leuchtenden Gasen zusammen (Faraday 1825).

Die vom Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen abgeleiteten ein- und mehrwertigen Phenole sind flüssige oder feste Verbindungen, oft von charakteristischem Geruch, in Äther und Alkohol meist sehr leicht löslich, während die Löslichkeit in Wasser verschieden ist. Die einfachsten wirken oft antiseptisch (Phenol, Kresol, Thymol), können aber, wie Phenol und Kresol, selbst Produkte von bakteriellen Umsetzungen (Fäulnis) sein. Die mehrwertigen Phenole sind leicht oxydierbar, so Hydrochinon zu Chinon. Von den Bildungsweisen ist jene der Entcarboxylierung von Phenolcarbonsäuren von biologischem Interesse, die künstlich durch Destillation der Kalksalze oder auch der freien Säuren ausgeführt wird.

Der einfachste Repräsentant, der der ganzen Gruppe den Namen gegeben hat, das

Phenol, Hydroxybenzol, „Carbolsäure“, $C_6H_5 \cdot OH$, einer der wichtigsten Bestandteile des Steinkohlenteers (Runge 1834), soll nach Griffiths spurenweise in den Nadeln, jungen Trieben und Zapfen von Pinus silvestris auftreten. Als Fäulnisprodukt von Eiweiß schon lange bekannt. Erscheint im Harn des Menschen und der Pflanzenfresser in „entgifteter“ Form mit Schwefelsäure oder Glukuronsäure gepaart. Die Muttersubstanz des Phenols ist das Tyrosin. Neuerdings sind die phenolbildenden Mikroben (Bacterium phenologenes) isoliert worden.[1] Phenol bildet im

1) A. Berthelot, Annal. Instit. Pasteur **32**. 17 (1918). — Compt. rend. de l'Acad. **161**. 196 (1917). — S. a. M. Rhein, Biochem. Ztschr. **86**. 246 (1917); **87**. 123 (1918).

reinen Zustand farblose, lange Nadeln. F. 41°, Kp. 180°. Hygroskopisch, in 15 Teilen Wasser löslich. Wirkt auf die Haut stark ätzend.

p-Kresol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, Fäulnisprodukt aus Eiweiß (Tyrosin).

Im ätherischen Öl von Acacia farnesiana, Gnaphalium arenarium und des Jasmins. Der Methyläther, vielleicht auch das Acetylderivat im Öl von Anona odoratissima. Prismen, F. 36°, Kp. 202°.

m-Kresol, in Myrrhenölen. Flüssig, Kp. 203°; giftig, wie das vorige.

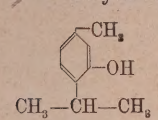
m-Phlorol, $C_8H_{10}O$, $[C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH]$, m-Äthylphenol, im Wurzelöl von Arnica montana, wahrscheinlich in gebundener Form.

Chavicol, p-Allylphenol, $C_9H_{10}O$, $[CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH]$, im Öl der Betelblätter (Chavica oder Piper betle), im Bayöl. Öl; Kp. 237°.

Esdragol, Methylchavicol, $C_{10}H_{12}O$, Methyläther des vorigen, begleitet dasselbe in den Betelblättern, ist wiederholt in ätherischen Ölen nachgewiesen, so im Esdragonöl von Artemisia dracunculus, Sternanisöl, Lorbeerblätteröl, Fenchelöl, in den Blättern von Persea gratissima usw. Flüssigkeit von Anisgeruch. Kp. 226°.

Anethol, $C_{10}H_{12}O$ $[p\text{-}CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3]$, isomer mit dem vorigen, ist der Träger des würzigen Geruchs mancher Umbelliferen wie Anis (Pimpinella anisum), Fenchel (Foeniculum vulgare) u. a. Blättchen von sehr süßem Geschmack, F. 22°. Kp. 233°.

Thymol, Isopropyl-m-Kresol, $C_{10}H_{14}O$, im Thymianöl von Thymus vulgaris (Neumann 1719), in verschiedenen Ölen besonders von Labiaten und Umbelliferen, reichlich im Ajowanöl von Ptychotis ajowan, im Öl von Origanum floribundum, Monarda punctata u. a. Nach Thymian riechende, große, durchsichtige Kristalle, F. 50°; in Wasser sehr wenig löslich (1:1100); wenig giftiges Antiseptikum, das im Laboratorium viel angewendet wird, aber gegenüber manchen Bakterien, wie Bact. fluorescens und Proteus, ganz unwirksam ist.[1]



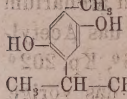
Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$, das dem vorigen isomere o-Kresolderivat. Ähnlich verbreitet wie Thymol. Besonders reichlich im Origanumöl (bis zu 80% in dem als Kretisch-Dostenöl im Handel erhältlichen); im Campheröl, im Öl von Monarda punctata und anderen Monardaarten, Satureja, Thymus usw. Dickflüssiges Öl. Kp. 237°.

Zweiwertige Phenole.

Hydrochinon, p-Dioxybenzol, $C_6H_6O_2$, Reduktionsprodukt von p-Chinon, ist ein Spaltungsprodukt des verbreiteten Glukosid Arbutin; ist auch gefunden worden zu 2—5% im Zuckerbusch (Protea mellifera), Preiselbeere (Blätter und Blüten), Birne (Blattknospen). Prismen oder

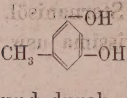
1) Schmidt, Zeitschr. f. physiol. Chem. 67. 412 (1910).

Blättchen, sublimierbar. Kp. 285°. Der Monomethyläther ist ein Spaltungsprodukt des Methylarbutins.

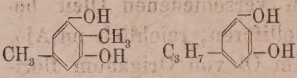


Thymohydrochinon, $C_{10}H_{14}O_2$, begleitet Thymochinon im ätherischen Öl von Monarda fistulosa und im Öl von Callitris quadrivalis (Thuya articulata). Ferner nachgewiesen im Bitterfenchelöl; der Dimethyläther im Öl von Arnica montana, Eupatorium triplinerve und Eupat. capillifolium. Kristalle, F. 140°.

Das Resorcin, von Hlasiwetz und Barth 1864 zuerst erhalten, entsteht bei der Kalischmelze vieler Harze, daher und wegen seiner Ähnlichkeit mit dem schon früher bekannten Orcin der Name. Es ist m-Dioxybenzol; kommt selbst nicht natürlich vor.



Orcin, $C_7H_8O_2$, von Robiquet 1829 bei Untersuchung der früher Lichen orcina genannten Flechten aufgefunden. Kommt vielleicht auch als solches in Flechten vor, entsteht aber leicht durch Abspaltung von Kohlensäure aus Orseillinsäure und durch Abbau von deren Derivaten. Es ist die Muttersubstanz des aus Lecanoria tinctoria, Rocella tinctoria und anderen Flechten bereiteten Orseillefarbstoffs (Orcein). Wasserhaltige Prismen. F. 106—108° (wasserfrei).



Sekundäre, bisher nicht als solche nachgewiesene Abbauprodukte von Flechtenstoffen sind ferner β-Orcin (I.) (aus Barbatinsäure) und Divarin (II.) (aus Divaricatsäure, O. Hesse 1910).

I. II.

Viel verbreiteter als die Derivate des p- und m-Dioxybenzols sind jene des o-Dioxybenzols oder Brenzcatechins.

Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$, von Reinsch 1839 bei der trockenen Destillation von Katechin (Acacia catechu) zuerst erhalten, ist ein Produkt der Alkalischmelze mancher Harze, ein Zersetzungsprodukt jener Gerbstoffe, die mit Eisensalzen grüne Färbungen geben, und entsteht aus Protocutechusäure durch Kohlensäureabspaltung. Frei ist es öfters angegeben worden, so in Salixarten, in herbstlichen Blättern (Wein), im Rübenrohzucker, im Holz u. a. v. Lippmann (1918) fand es als schneeweißen Belag auf der freiwillig abgeschälten Rinde alter Platanen. Kurze, weiße Prismen, sublimierbar, in Wasser, Alkohol, Äther leicht löslich, F. 104°. Der Monomethyläther, das Guajacol des Buchenholzteers, ist bisher nicht sicher nachgewiesen (vielleicht im Selleriesamenöl), der Dimethyläther, Veratrol, $C_8H_{10}O_2$, tritt neben seiner Carbonsäure, der Veratrumsäure, in den Samen von Sabadilla officinalis auf. F. 22°. Kp. 205°.

Kreosol, Homobrenzcatechinmethyläther, $C_8H_{10}O_2$, im Ylang-Ylang-Öl. Schwach riechendes Öl.

Allylbrenzcatechin und sein Monomethyläther Chavibetol, $C_{10}H_{12}O_2$, treten im ätherischen Öl der Betelblätter (Chavica betle) auf. Ersteres bildet Nadeln, F. 49°, letzteres ist flüssig, Kp. 254°. Viel verbreiteter und wichtiger ist das isomere Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$, der Hauptbestandteil des ätherischen Öles der Gewürznelken (Eugenia caryophyllata), entdeckt von Bonastre 1827. In vielen ätherischen Ölen besonders von Myrtaceen, Lauraceen, so im Nelkenpfefferöl, in den Lorbeeren und Lorbeerblätteröl, Campheröl, Cinnamonium, Acorus calamus, Illicium, Rosenöl und zahlreichen anderen. Flüssig, Kp. 251°, riecht nach Nelken; dient als Parfüm und zur Gewinnung des Vanillins. Sein Methyläther, $C_{11}H_{14}O_2$, kommt ebenfalls in vielen ätherischen Ölen vor. Die Acetylverbindung ist im Nelkenöl konstatiert worden, daneben auch der Eugenolester der Acetylsalicylsäure.

Isoeugenol und dessen Methyläther treten ebenfalls in ätherischen Ölen auf. Ersteres entsteht aus Eugenol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und ist das Zwischenprodukt der technischen Vanillindarstellung aus Eugenol. Kp. 261°.

Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$, begleitet oft das Eugenol, Hauptbestandteil (80%) des Sassafrasöls, im Campheröl, Asarum arifolium usw. Kristalle F. 8°. Kp. 232°, giftig. Mit alkoholischem Kali erhitzt, wird es in das isomere Isosafrol umgelagert, das auch im Ylang-Ylang-Öl gefunden wurde und das zu Safrol im gleichen Verhältnis steht wie Isoeugenol zu Eugenol. Oxydation mit Permanganat liefert Piperonal („Heliotropin"). Flüssig. Kp. 246°.

Urushiol[1], Urushisäure, $C_{21}H_{32}O_2$, der Hauptbestandteil des Japanlacks aus dem Milchsaft von Rhus vernicifera, der durch Lakkase zu einem schwarzen Firnis oxydiert wird. Die Seitenkette ist unverzweigt, aliphatisch, ungesättigt. Farblose, dicke Flüssigkeit, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch Alkali wird es schwarzgrün gefärbt und so durch Luftsauerstoff oxydiert.

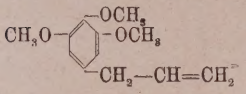
Dreiwertige Phenole.

Pyrogallol oder Pyrogallussäure, v-Trioxybenzol, schon Scheele (1786) bekannt gewesen, entsteht durch Erhitzen von Gallussäure, kommt

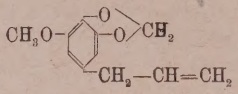
1) Majima, Ber. d. d. chem. Ges. 48. 1593, 1597, 1606 (1915).

aber nicht als solches vor. Der Dimethyläther, der im Buchenholzteer nachgewiesen wurde, soll den Hauptbestandteil der Phenole des Scheihöls bilden.

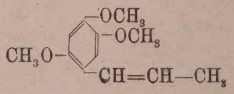
Elemicin[1], $C_{12}H_{16}O_3$, im Elemiöl (Canarium commune); Myristicin, $C_{11}H_{12}O_3$, im Muscatnuß- und Muscatblütenöl (Myristica fragrans), im Öl der Petersiliensamen. Öl. Kp_{10}. 142°. Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$, im Haselwurzöl (Asarum europaeum), Calmusöl, Maticoöl, isomer mit Elemicin, ist ein Derivat des Oxyhydrochinons. Kristalle. F. 67°, Kp. 296°.



Elemicin

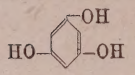


Myristicin

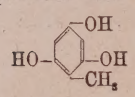


Asaron

Phloroglucin, $C_6H_6O_3$, s-Trioxybenzol, von Hlasiwetz 1855 zuerst erhalten, entsteht bei der Alkalischmelze von Harzen und bei der Zerlegung einer Reihe von Pflanzenstoffen. Der Name stammt von seinem süßen Geschmack und der Bildung beim Zersetzen des Glucosids Phlorhizin. Phloroglucinderivate sind im Pflanzenreich recht verbreitet. Es entsteht beim Kochen mit Lauge aus den Spaltungsprodukten verschiedener Glucoside, außer aus dem Phloretin des Phlorhizins und Glycophyllins auch aus dem Hesperitin, dem Naringenin, Eriodictyol. Auch die Farnsäuren leiten sich vom Phloroglucin ab. Das Phloroglucin selbst ist auf Grund mikrochemischer Reaktionen als weit verbreitet angenommen worden; nach späteren Befunden ist sein Vorkommen unsicher.[2] Große, verwitternde Prismen, F. 218°. Sublimierbar, nicht giftig.

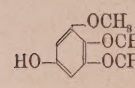


Atranol, Atranorinsäure, Physiol, $C_7H_8O_3$, ist ein Spaltungsprodukt des in Flechten sehr verbreiteten Atranorins. F. 105°. Sublimierbare Nadeln. Nach Hesse käme ihm die nebenstehende Konstitution zu. Die gleiche Konstitution wird aber auch dem Methylphloroglucin (F. 214—216°, sublimierbare Nadeln) zugeschrieben, das man aus Farnsäuren (Filixsäure, Filmaron) durch Spaltung mit Lauge und Zinkstaub und durch alkalische Hydrolyse des Rottlerins gewinnen kann.



Vierwertige Phenole.

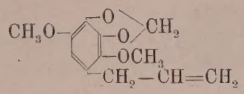
Antiarol, $C_9H_{12}O_4$, im Milchsaft von Antiaris toxicaria. Nadeln. F. 146°. Es ist der Dimethyläther des Iretols, dem Spaltungsprodukt des Irigenins.



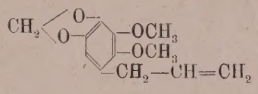
1) Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 1768, 1918, 2556 (1908). — F. Mauthner, Annal. d. Chem. **414**. 250 (1917).

2) Hartwich u. Winckel, Arch. d. Pharm. **242**. 462 (1904).

Apiol (I.) und Dillapiol (II.) sind isomere Phenoläther, $C_{12}H_{14}O_4$.



I.



II.

Apiol kommt im Petersiliensamenöl und Campherholzöl vor; im französischen Petersilienöl ist eine ähnliche Verbindung gefunden worden, die aber auch an Stelle der Methylengruppe Methyläthergruppen aufweist. Dillapiol ist ein Bestandteil verschiedener Dillöle (Anethum), des Seefenchelöls und des Maticoöls. Apiol bildet lange Nadeln von Petersiliengeruch. F. 30°, Kp. 294°. Dillapiol ist eine ölige, wenig riechende Flüssigkeit. Kp. 294°.

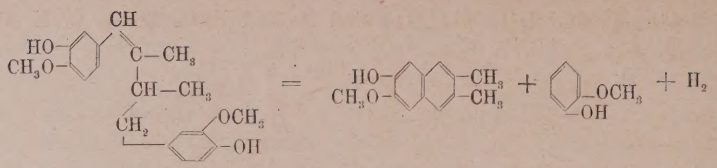
Vom Naphtalin leiten sich ab die Hydrojuglone, $C_{10}H_8O_3$, die in zwei isomeren Formen in den grünen Walnußschalen (Juglans regia) auftreten. α-Hydrojuglon F. 168—170°, Nadeln, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. β-Hydrojuglon, der Menge nach zurücktretend, F. 97°. Können durch Oxydation ($FeCl_3$) leicht in Juglon übergeführt werden. Die Isomerie[1] der beiden Verbindungen beruht auf Keto-Enolisomerie und ist der erste Fall dieser Art, der unter den Naphtalinderivaten bekannt wurde. Die α-Verbindung ist das wahre Trioxynaphtalin obiger Konstitution. In der β-Verbindung ist eine der p-ständigen Gruppen in die Ketoform übergeführt worden.

An dieser Stelle ist auch der Bestandteile des Guajacharzes zu gedenken, unter denen die sogenannte Guajacharzsäure seit kurzem als erster spezifischer Harzbestandteil in ihrer Konstitution völlig aufgeklärt wurde.[2] Das Guajacharz ist namentlich wegen seiner für die Erkennung ungekochter Milch wichtigen Reaktion der Blaufärbung durch oxydierende Fermente und Oxydationsmittel das am besten studierte Harz geworden. Der Hauptbestandteil des Harzes ist die amorphe Guajaconsäure (Guajaconresinol), die aber nach neueren Untersuchungen nicht einheitlich ist. Diese Verbindung, wie auch die Guajacinsäure (Guajacinresinol) sind offenbar mit der Guajacharzsäure nahe verwandt, da sie ganz ähnliche Abbauprodukte liefern. Die Verbindungen sind keine Carbonsäuren, sondern Phenole (Resinole nach Tschirch). Die Guajacharzsäure oder das Guajacresinol, $C_{20}H_{24}O_4$, kristallisiert, F. 86°, linksdrehend, zerfällt bei der trockenen Destillation im Sinne der folgenden Strukturbilder:

---

1) Willstätter u. Wheeler, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2796 (1914).

2) G. Schröter, Lichtenstadt und Ireneu, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 1587 (1918).



$C_{20}H_{24}O_4$ = $C_{13}H_{14}O_2$ + $C_7H_8O_2$ + H_2

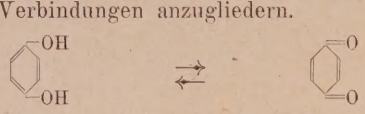
Guajacresinol — Pyroguajacin — Guajacol

Die Struktur des Guajacresinols macht es verständlich, daß beim pyrogenen Abbau echte Naphtalinderivate entstehen. Weitere Resinole und Harzbestandteile können erst bei den Verbindungen mit ungenügend bekannter Stammsubstanz besprochen werden.

Chinone.

Im Jahre 1838 fand Woskresensky in Liebigs Laboratorium bei der Oxydation von Chinasäure eine gefärbte, schön kristallisierende, eigenartig riechende Substanz, die von ihrem Ursprung erst mit Chinoyl, dann als Chinon bezeichnet wurde. Dieser Name wurde dann auf alle Verbindungen übertragen, die gleich diesem sich von aromatischen Stammsubstanzen ableiten, in welchem zwei Wasserstoffatome eines Benzolkernes durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, gefärbt sind und die durch Reduktion in die farblosen Hydrochinone oder Dihydroxylverbindungen der Chinone übergeführt werden können.

Die Konstitution des Chinons oder p-Benzochinons wurde vielfach diskutiert. Heute wird die Formulierung nach Fittig wohl allgemein angewandt. Nach dieser sind die Chinone als Diketone zu betrachten und können daher, da die Ketonkohlenstoffatome nur mehr mit zwei Valenzen dem Ringe verbunden sein können, nicht mehr als aromatische Verbindungen im strengen Sinne betrachtet werden. Die Chinone reagieren, wie H. Goldschmidt 1884 zuerst zeigte, wie die Ketone mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen, sie vermögen andererseits Halogen zu addieren wie partiell hydrierte Benzolderivate. Die leichte gegenseitige Überführbarkeit der Chinone in die echt-aromatischen Hydrochinone und umgekehrt, ließ es wünschenswert erscheinen, die Chinone den aromatischen Verbindungen anzugliedern.



Hydrochinon (p-Dioxybenzol) — Chinon (p-Benzochinon)

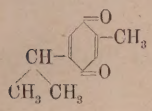
Je nach der gegenseitigen Stellung der beiden Carbonyle unterscheiden wir ortho- (o-) und para- (p-)Chinone. Im Pflanzenreich sind bisher nur p-chinoide Verbindungen angetroffen worden. Diese spielen auch im organischen Laboratorium weitaus die größere Rolle. Doch

sind o-Chinone des Naphtalins, des Phenanthrens bekannt, auch das sehr leicht zersetzliche Orthochinon (o-Benzochinon) ist aus Brenzcatechin erhalten worden (Willstätter 1908).

Chinonderivate der Benzolreihe finden sich äußerst spärlich im Pflanzenreich im Gegensatz zu den echt-aromatischen Verbindungen. Naphtalinderivate sind überhaupt selten, die Naphtochinone wie Juglon, Lapachol, gehören hier zu den am besten bekannten. Was die Anthracenderivate betrifft, so finden sie sich fast ausschließlich als Chinone, Anthrachinone.

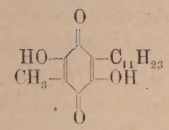
Benzochinonderivate.

Ob das p-Benzochinon, $C_6H_4O_2$, $[O{=}C_6H_4{=}O]$, selbst sicher in der Pflanzenwelt auftritt, ist wohl nicht entschieden. Im Tierreich wurde es als Sekretstoff der Hautdrüsen von Julus terrestris (Tausendfuß) angegeben. Nach Beijerinck ist es ein Stoffwechselprodukt gewisser Bakterien, so z. B. eines Acetobakters, der auf manchen Biersorten tiefbraune Pigmente entwickelt.[1] Goldglänzende Kristalle. F. 116°. Sublimierbar. Riecht nußähnlich.

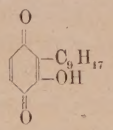


Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$, im ätherischen Öl von Monarda fistulosa und Thuja articulata. Gelbe Tafeln. F. 48°. Durch Reduktion geht es in Thymohydrochinon (s. S. 174) über.

Unvollständig in der Konstitution aufgeklärt ist die Embeliasäure, $C_{18}H_{28}O_4$, und das Perezon (Pipitzahoinsäure), $C_{15}H_{20}O_3$. Embeliasäure, in den Früchten von Ribes Embelia, orangegelbe Blättchen, F. 142°. Sublimierbar, hat abführende Wirkung. Die Seitenkette ist aliphatisch, denn bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Laurinsäure.



Embeliasäure



Perezon

Perezon, in der Pipitzahoacwurzel von Pereziaarten, bildet goldgelbe Kristalle.

Von weiteren Chinonen ist die Zugehörigkeit zu den Benzochinonderivaten unsicher. Das Teakholz von Tectonia grandis enthält das Tectochinon, $C_{18}H_{16}O_2$, schwefelähnliche Kristalle. F. 171°. Es gehört vielleicht bereits zu den Naphtochinonen. Dafür spricht die Formel sowohl wie das Vorkommen.

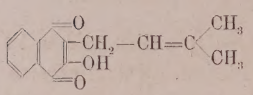
Naphtochinonderivate.

Juglon, $C_{10}H_6O_3$, Vogel und Reischauer 1856. In den Schalen der Walnuß (Juglans regia) und verwandten Arten neben den Hydrojuglonen, aus welchen es durch Oxydation

1) Beijerinck, Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitk. II. 29. 169 (1911).

sehr leicht entsteht. Gelb- bis braunrote Prismen oder Nadeln. F. 151 bis 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform. Riecht ähnlich wie Benzochinon; ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Durch Reduktion leicht in Hydrojuglon überführbar. Auch beim Lagern der Nüsse tritt diese Umwandlung ein. Die alkalischen Lösungen werden bald braun. Die Haut wird allmählich schwarz gefärbt. Nußschalen dienten im Mittelalter in der Färberei zur Erzeugung von braun. Sie werden jetzt noch zum Haarfärben benutzt.

Lapachol (Tekomin, Lapachosäure, Taigusäure, Grönhartit), $C_{15}H_{14}O_3$,



im Lapachoholz, auch Taiguholz genannt, von verschiedenen Bignoniaceen abstammend. In der Rinde und dem Holz von Nectandra Rodiei, im westafrikanischen Bethabarraholz, im Greenheartholz. Matthes und Schreiber[1] fanden im Moah- oder Edelteakholz 0,1% Lapachol neben 0,7% Lapachonon, im Greenheartholz von Bignonia leucoxylon 3,69% Lapachol, in Tecoma araliacea 7,64% Lapachol, im Lapachoholz 1,93% Lapachol und Lapachonon. Monokline, gelbe Nadeln.

Lomatiol, Oxyisolapachol, $C_{15}H_{14}O_4$, in den Samen von Lomatia illicifolia und L. longifolia. Gelbe Nadeln. F. 127°.

Lapachonon, $C_{16}H_{16}O_2$, begleitet das Lapachol im Teak- und Lapachoholz (Matthes u. Schreiber). Weiße Blättchen F. = 61,5°. Steht offenbar dem Lapachol sehr nahe und ist durch Oxydation mit Salpetersäure in eine dem Lapachol ähnliche Verbindung überführbar. Zinkstaubdestillation gibt Naphtalin. Soll keine OH-Gruppe besitzen, dagegen eine ungesättigte Seitenkette.[2]

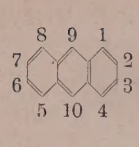
Im Greenheartholz wird das Lapachol von einer Verbindung begleitet, der Oesterle (1916) die Zusammensetzung $C_{29}H_{26}O_4$ gibt. Weiße Nadeln, F. 222°. Naphtochinone sind wahrscheinlich auch die Farbstoffe aus der Wurzelknolle von Drosera Whitakeri $C_{11}H_8O_4$ und $C_{11}H_8O_5$; letzteres ist vielleicht Trioxymethylnaphtochinon. Die gelben Kristallnadeln in Wurzeln und Blattstielen von Drosera binata gehören vielleicht ebenfalls Verbindungen der Juglongruppe an.[3] Sie sind nicht indentisch mit den Kristallen aus Dionaea muscipula, die Molisch[4] für einen gerbstoffartigen Körper angesprochen hatte.

Anthrachinonderivate.

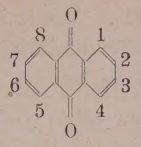
Das Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, (Laurent 1835) ist das Chinon des Anthracens, $C_{14}H_{10}$, und kann durch Oxydation mit Chromsäure leicht aus diesem gewonnen werden.

---

1) Matthes u. Schreiber, Ber. d. d. pharm. Ges. **24**. 385 (1914).
2) Siehe auch Manuelli, Atti R. Accad. dei Lincei (5) **22**. II. 686 (1913).
3) Fünfstück u. Braun, Ber. d. d. botan. Ges. **34**. 160 (1916).
4) Molisch, ebd. **33**. 447 (1915).



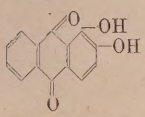
Anthracen



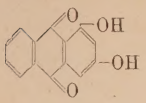
Anthrachinon

Hydroxylverbindungen des Anthrachinons und zwar mit mindestens zwei OH-Gruppen finden sich in zahlreichen Pflanzen, insbesondere der Familien der Rubiaceen, Rhamnaceen, Polygonaceen; auch bei Flechten und Pilzen, nicht aber bei Farnen, Moosen und Algen sind sie angetroffen worden. Sie kommen wohl frei, meist aber als Glukoside im Zellstoff gelöst vor. Es sind gelbe oder rote Verbindungen, die als Beizenfarbstoffe früher viel Verwendung fanden und jetzt auf künstlichem Wege nachgeahmt werden (Alizarin) oder durch andere meist komplizierter gebaute künstliche Anthrachinonderivate ersetzt werden. Viele von ihnen sind giftig, einige dienen noch heute als wichtige Arzneimittel (Oxymethylanthrachinone und Glukoside derselben). Durch nascierenden Wasserstoff werden sie in die farblosen Anthranole, von denen mehrere auch natürlich auftreten, verwandelt. Der Zusammenhang zwischen diesen beizenziehenden Pflanzenfarbstoffen und dem Anthracen des Steinkohlenteers und damit die Möglichkeit der technischen Synthese, ist durch die Beobachtung vermittelt worden, daß das Alizarin bei der Zinkstaubdestillation Anthracen liefert. (Gräbe und Liebermann 1868.)

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, 1,2-Dioxyanthrachinon, ist der Hauptfarbstoff des früher außerordentlich wichtigen Krapp-Farbstoffs, das ist die Wurzel verschiedener Arten der Gattung Rubia, besonders von Rubia tinctorum, Färberröte. Entdeckt 1826 von Robiquet und Colin; der Name stammt von Alizari, der Bezeichnung für orientalischen Krapp. Seit 1871 technisch aus Anthracen dargestellt. In der frischen Wurzel in Form eines leicht spaltbaren Glukosids (Ruberythrinsäure). Alizarin bildet glasglänzende Prismen oder Nadeln (sublimiert). F. 289°. In Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, Äther; in Alkalien mit violettroter Farbe. Der Tonerdelack ist prächtig rot (Türkischrotfärberei).



Ein Monomethyläther des Alizarins ist in der Chay-Wurzel neben Alizarin aufgefunden worden.

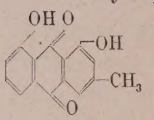


Purpuroxanthin, $C_{14}H_8O_4$, isomer mit Alizarin, in der Krappwurzel. Gelbe Nadeln, F. 263°. Geht durch Oxydation leicht in Purpurin über.

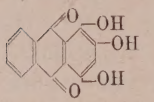
Das 2,3-Dioxyanthrachinon oder Hystazarin kommt als Monomethyläther in der Chay-Wurzel vor. Dieser, $C_{15}H_{10}O_4$, bildet orange-

gelbe Nadeln, F. 232°. Damit isomer sind die Methyldioxyanthrachinone Rubiadin und Chrysophansäure.

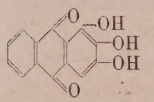
Rubiadin, $C_{15}H_{10}O_4$, als Glucosid im Krapp, dürfte 1,3-Dioxy-4-Methylanthrachinon sein. Gelbe Nadeln. F. 290°.



Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$, entdeckt 1844 in der Rhabarberwurzel (Rheum officinale), kommt auch in Rumexarten vor, ferner in der Senna, in der Cascara sagrada u. a. Gelbe Nadeln. F. 196°. Methoxylhaltige Präparate, wie sie oft erhalten werden, enthalten wahrscheinlich Methyläther des Frangula-Emodins (Rheochrysidin). Mit diesem Emodinmethyläther ist offenbar identisch (Oesterle u. Johann 1910) das Physcion von Hesse, das aus der gelben Wandflechte gewonnen wurde und früher auch als Flechtenchrysophansäure (Zopf) bezeichnet worden war.



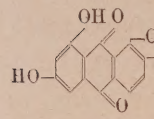
Purpurin, $C_{14}H_8O_5$, als Glucosid in der Wurzel von Rubiaarten neben Alizarin. Orangefarbige Nadeln. F. 253°.



Anthragallol, $C_{14}H_8O_6$, wird wie das Purpurin technisch dargestellt. Es bildet den Farbstoff „Anthracenbraun". Natürlich findet man nur dessen Methyläther. Der 1,2- und der 1,3-Dimethyläther gehören zu den Hauptfarbstoffen der Chay-Wurzel (Oldenlandia umbellata). Ein isomerer Dimethyläther auch in der Wurzelrinde von Morinda umbellata.

Ein weiteres Isomeres ist der Trioxymethylanthrachinonmethyläther der Rinde von Ventilago madraspatana, der Chay-Wurzel und des Mang-Kondu (Emodinmethyläther?); wahrscheinlich noch verbreiteter.

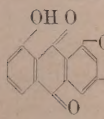
Morindon, $C_{15}H_{10}O_5$, in Form des Glukosids Morindin in der Wurzel von Morindaarten (Farbmaterialien Mang-Kondu und Soranji). Es ist ein Trioxymethylanthrachinon. Es wird von den Dioxymethylanthrachinonen Morindadiol und Soranjidiol, $C_{15}H_{10}O_4$, begleitet. Morindanigrin, $C_{16}H_{10}O_5$ (Oesterle u. Tisza 1908).



Emodin[1], Frangula-Emodin, $C_{15}H_{10}O_5$, in der Faulbaumrinde (Rhamnus frangula), in Rhamnus cathartica, in der Rhabarberwurzel, Cascara sagrada u. a. In der Faulbaumrinde und in Polygonium cuspidatum auch als Glukosid. Glänzende, orangerote Nadeln. F. 255°. Wirkt abführend. Die Konstitution ist noch nicht einwandfrei sichergestellt. Recht verbreitet sind auch Monomethyläther des Emodins.

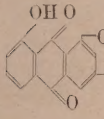
1) Krassowsky, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 1067 (1914). — Oesterle und Sypkens-Toxopéus, Arch. d. Pharm. 249. 311 (1911).

Nach Angabe der Ges. für chem. Industrie in Basel enthält ihr „Peristaltin“ leicht spaltbare Glukoside der Sagradarinde, die bei der Hydrolyse neben wenig Frangula-Emodin und Chrysophansäure in der Hauptsache ein dem Emodin isomeres Oxymethylanthrachinon, das Cascarol liefern.



Aloe-Emodin, $C_{15}H_{10}O_5$, gehört streng genommen wie die folgenden Verbindungen eigentlich bereits zu den fettaromatischen Verbindungen. Es ist ein Spaltungsprodukt der Aloine aus Barbados- und Curaçao-Aloe. Es wird auch als Rhabarberemodin bezeichnet, da es in diesem neben Chrysophansäure und Rhein auftritt. Die drei Verbindungen stehen in sehr naher Verbindung zueinander und können ineinander übergeführt werden. Auch in der Senna vorkommend. Orangerote Nadeln. F. 244°. Wirkt purgierend.

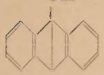
Ein weiteres isomeres Emodin, Nataloe-Emodin, ist kein primäres Hydrolysenprodukt, sondern entsteht beim oxydativen Abbau der Aloine aus Nataloe. Näheres siehe bei Aloine.



Rhein[1], $C_{15}H_8O_6$, im chinesischen Rhabarber. Oxydationsprodukt von Chrysophansäure und Aloe-Emodin Gelbe, sublimierbare Nadeln. F. 322°. Abführmittel.

Purpuroxanthincarbonsäure, $C_{15}H_8O_6$, und Purpurincarbonsäure, $C_{15}H_8O_7$, im Krapp. Die Stellung der Carboxylgruppe ist unsicher.

Wenig Sicheres ist bekannt über das Chlorogenin der Krappwurzel, das wahrscheinlich mit der Rubichlorsäure identisch ist. Diese Verbindungen werden für einige Farbmaterialien angegeben, unter anderem auch für die Chaywurzelrinde von Ventilago madraspatana (Rhamnaceen). Perkin und Hummel (1894) gaben als Bestandteile der Chaywurzel die Verbindungen an: 2 isomere der Formel $C_{16}H_{14}O_4$, Emodinmethyläther, $C_{16}H_{12}O_5$, $C_{16}H_8O_8$, $C_{17}H_{12}O_5$, und das Ventilagin, $C_{15}H_{14}O_6$. Letzteres bildet eine rötlichbraune harzige Masse, die bei der Zinkstaubdestillation α-Methylanthracen liefert. Es ist vielleicht das Dihydroxylderivat des Alkanins (Anchusins), $C_{15}H_{14}O_4$, dem Farbstoff der Wurzel von Alcanna (Anchusa) tinctoria (Borragineen); dunkelrote Krusten. Alkanin wird als ein hydriertes Dioxymethylanthrachinon aufgefaßt.



Anthranole. Vom Anthranol leiten sich einige natürliche Verbindungen ab, die bei der Oxydation in Chrysophansäure oder Emodin, bzw. in deren Äther übergehen. Ein Emodinanthranol ist nach Krassowsky in den Kreuzbeeren von Rham-

1) Oesterle, Arch. d. Pharm. **250**. 301 (1912). — Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **49**. 661 (1911).

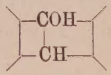
nus cathartica enthalten. Hauptsächlich aus Anthranolen (ca. 70%) besteht das sogenannte Chrysarobin, das gereinigte Goa- oder Araroba-Pulver von Andira Araroba, ein wertvolles Heilmittel bei Hautkrankheiten. Über die Chemie dieses Pulvers, sowie hinsichtlich der Nomenklatur der daraus gewonnenen Stoffe herrschte bis vor kurzem viel Widerstreit. Offenbar ist die Zusammensetzung je nach dem auf den Markt kommenden Material auch ziemlich wechselnd Die Arbeiten von R. Eder[1], haben die Verhältnisse sehr aufgeklärt. Sie stimmen im wesentlichen mit jenen von Tutin und Clewer[2] überein. Nach Eder enthält das Chrysarobin: Chrysophansäureanthranol, Emodinanthranolmonomethyläther, Emodinmonomethyläther, Dehydroemodinanthranolmonomethyläther und Emodin oder Emodinanthranol, außerdem amorphe Substanzen. Nach O. Hesse[3] würden manche Präparate Chrysarabol enthalten, das als ein Isomeres des Emodinols (Emodinanthranols) angesehen wurde. Das Auftreten der Dehydroverbindung bezweifelt er Es handele sich vielleicht um das dem Emodinoläther isomere Anthron (Emodinanthronmethyläther).[4] Nach Hesse enthalten die umkristallisierten Ararobapulver ca. 20—30% Emodinolmethyläther, 20—33% Chrysophanol (Chrysophansäureanthranol, $C_{15}H_{12}O_3$), 19—26% Emodinol, $C_{15}H_{12}O_4$, 1—8% Chrysophansäure, geringe Mengen bis Spuren von Emodin und dessen Methyläther, außerdem in Benzin unlösliches (Chrysarobol usw.) und nicht näher bekannte Stoffe.

Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$ oder $C_{30}H_{28}O_{10}$[5], der Farbstoff des roten Sandelholzes von Pterocarpus santalinus und Pt. indicus, des Barwood von Baphia nitida; weiter im Camwood und Cariaturholz. Das Santalin (oder Santalsäure) bildet Alkalisalze, enthält 1 OCH_3 und 2 OH auf $C_{15}H_{14}O_5$ berechnet. Die Formel ist aber zu verdoppeln. Nach Grandmougin (1908) ist es ein Anthracenderivat. Nach Cain und Mitarbeiter dürfte es sich um ein unsymmetrisch gebautes Dimethoxyltetraoxyderivat eines Dianthracens handeln.

Nach Cazeneuve (1888) enthält das Sandelholz weiter die Farbstoffe Pterocarpin und Homopterocarpin.

Anthracenderivate dürften auch manche der charakteristischen Flechtenstoffe sein (siehe auch Flechtenchrysophansäure S. 182). Nach O. Hesse[6] kommt der Solorinsäure aus der Flechte Solorina

---

1) R. Eder, Arch. d. Pharm. **253**. 1 (1915). — **254**. 1 (1915)
2) Tutin und Clewer, Journ. Chem. Soc. **101**. 290 (1912).
3) O. Hesse, Annal. d. Chem. **388**. 65 (1912). — **413**. 350 (1917).
4) Anthranol:  Anthron:
5) Cain und Simonsen, Journ. Chem. Soc. **101**. 1061 (1912). — **105**. 1335 (1914).
6) O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. (2) **92**. 425 (1915).

crocea die Formel $C_{24}H_{22}O_8$ zu, die sich folgendermaßen auflösen läßt: $C_8H_9O - C_6H(OH)_2 \begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} C_6(OH)_2(OCH_3)\cdot CH_3$. Es würde sich somit um ein Polyhydroxyanthrahydrochinon handeln.

Fettaromatische Verbindungen.

Wir können sie einteilen in:
Aromatische Alkohole und Amine.
Aromatische Aldehyde.
Fettaromatische Ketone.
Aromatische Carbonsäuren und kompliziertere Verbindungen.

Aromatische Alkohole und Amine.

Von einfachen aromatischen Alkoholen, die nicht zugleich Phenole sind, wurden nachgewiesen: der Benzylalkohol, Phenyläthyl-, Phenylpropylalkohol und der ungesättigte Zimtalkohol. Dem Phenyläthylalkohol entspricht auch ein natürliches Amin. Zweiwertige aromatische Alkohole sind nicht bekannt, dagegen ist als ein Derivat derselben ein aromatischer methylierter Aminoalkohol, das Ephedrin, zu nennen.

Benzylalkohol, C_7H_8O, $[C_6H_5\cdot CH_2OH]$, frei und als Ester in ätherischen Ölen und Balsamen. An Zimtsäure und Benzoesäure gebunden im Peru-, Tolubalsam, im flüssigen Storax. Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp. 206°. In Wasser schwer löslich.

Das Benzylamin, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$, ist bisher noch nicht nachgewiesen worden, kommt aber als Stoffwechselprodukt in Frage, da das entsprechende Senföl, Benzylsenföl, $C_8H_7NS[C_6H_5\cdot CH_2 - N = C = S]$, wiederholt aufgefunden worden ist, so im Öl der Kapuzinerkresse, von Lepidium sativum, im Samen von Raphanus sativus, in den Wurzeln von Isatis tinctoria. Es tritt wahrscheinlich wie die anderen Senföle in Glukosidform auf (Glucotropäolin). Öl. Kp. 243°. Unlöslich in Wasser.

Phenyläthylalkohol, $C_8H_{10}O[C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2OH]$, ist ein Hauptbestandteil der Riechstoffe der Rosen und ist in diesen bis zu 60% enthalten (v. Soden und Rojahn 1900). Er entstammt offenbar dem Phenylalanin, da er auch bei der Vergärung dieser Aminosäure durch Hefe gebildet wird (F. Ehrlich 1907). Öl; riecht nach welken Rosen. Kp. 222°.

β-Phenyläthylamin, $C_8H_{11}N$, $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2]$, Fäulnisprodukt aus Eiweiß (Phenylalanin). Identisch mit Collidin von Nencki und Protoconin von Thudichum. Eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp. 198°. Starke Base.

β-Phenyläthylsenföl, C_9H_9NS, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N=C=S]$, als Glukosid in der Brunnenkresse (Nasturtium officinale), der Winterkresse, im ätherischen Öl von Reseda odorata. Öl. Kp. 256°.

Phenylpropylalkohol, $C_9H_{12}O$, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH]$, an Zimtsäure gebunden im Storax, Hondurabalsam, in der Sumatrabenzoe. Öl. Kp. 235°.

Zimtalkohol, Styron, Cinnamylalkohol, $C_9H_{10}O$, $[C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH]$, ist als Zimtsäureester (Styracin) der Hauptbestandteil des Storaxes, dem Balsam von Liquidambar orientale; ferner im Hondurabalsam (weißer Perubalsam), im Acaroidharz. Dünne, glänzende Nadeln, F. 33°. Kp. 257°. Riecht nach Hyazinthen.

Ephedrin[1], $C_{10}H_{15}NO$, eine mydriatisch wirkende Base aus Ephedra vulgaris, von Nagai 1887 isoliert. Kristallisiert. F. 39°. Kp. 255°. Löslich in Wasser; linksdrehend.

Pseudoephedrin, stereoisomer mit Ephedrin, durch die räumliche Lage der Hydroxylgruppe von diesem verschieden; begleitet das Ephedrin.

In Ephedra monostachia fand Spehr (1892) eine Base $C_{13}H_{19}NO$, die ebenfalls Ephedrin genannt wurde. F. 112°. Sie hat einen brennenden Geschmack und ist vielleicht das wirksame Prinzip der als Volksmittel gegen Gicht und Syphilis angewandten Pflanze.

Phenolalkohole, Verbindungen, die gleichzeitig Phenole und aliphatische Alkohole sind, wurden auch in mehreren Vertretern nachgewiesen. Von größerem Interesse ist besonders das Tyrosol und die ihm entsprechenden Amine.

Saligenin, $C_7H_8O_2$, ist das aromatische Spaltungsprodukt des Glukosids Salicin. Glänzende Tafeln. F. 82°. Sublimierbar. Als Benzoesäureester im Glukosid Populin.

Die folgenden Phenolalkohole sind Paraverbindungen. Der p-Oxybenzylalkohol tritt nicht natürlich auf, ebensowenig ist das Amin nachgewiesen, dagegen das korrespondierende Senföl, p-Oxybenzylsenföl, C_8H_7NOS, als Komponente des Sinalbins der Samen des weißen Senfs.

Es wurde noch nicht rein dargestellt. In Wasser unlöslich, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig.

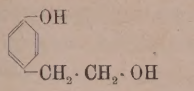
Tyrosol[2], $C_8H_{10}O_2$, ist ein Bestandteil des Fuselöls und entsteht bei der Hefengärung aus dem Tyrosin der Eiweißstoffe. Bei Gegenwart von Zucker und Nährsalzen kann man 60—80% der theoretischen Ausbeute an Tyrosol aus Tyrosinlösungen gewinnen. Lange, glänzende

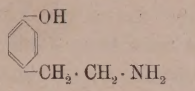
---

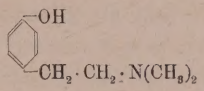
1) Rabe, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 824 (1911). — C. Schmidt, Arch. d. Pharm. **253**. 52 (1915). — **252**. 89 (1914). — **251**. 320 (1913).

2) F. Ehrlich, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 139 (1911). — **45**. 2428 (1912).

Nadeln. F. 93°. Siedet fast unzersetzt bei 310°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; sehr bitter, reagiert neutral.


Tyrosol


p-Oxyphenyläthylamin


Hordenin

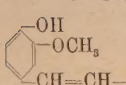
p-Oxyphenyläthylamin, Tyramin, $C_8H_{11}NO$, als Produkt der Fäulnis und der Autolyse von Eiweiß öfters nachgewiesen, ist in neuerer Zeit als wirksamer Bestandteil des Mutterkorns[1] von Bedeutung geworden. Es entsteht bei der Käsereifung aus dem Tyrosin.[2] In verschiedenen Käsen nachgewiesen (v. Slyke und Hart, Winterstein und Küng). Neuerdings auch in der amerikanischen Mistel (Phoradendron flavescens) und anderen Mistelarten aufgefunden.[3] Hexagonale Blättchen. F. 161°. In Wasser wenig löslich. Wirkt Blutdruck steigernd und kontrahierend auf den Uterus.

Hordenin, $C_{10}H_{15}NO$, von Léger 1905 in gekeimter Gerste gefunden. Es ist die dem vorigen entsprechende tertiäre Base und ist gleich dem p-Oxyphenyläthylamin nach verschiedenen Methoden synthetisch zugänglich (s. auch die Patentliteratur). Farblose, fast geschmacklose Prismen. F. 118°. Unzersetzt sublimierbar. Das Sulfat dient als Arzneimittel und wird bei Krankheiten angewandt, bei denen gekeimte Gerste von günstiger Wirkung sich erwies (Diarrhoe, Dysenterie).

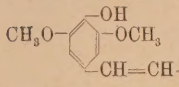
Nach E. Späth (1919) ist das Cactaceenalkaloid Anhalin von Anhaloniumarten mit Hordenin identisch.

Dem 3,4-Dioxyphenylalanin entsprechende Abbauprodukte (Alkohol, Amine) sind bisher nicht erhalten worden. Im Tierkörper findet sich als wirksame Substanz der Nebennieren das Adrenalin, welches ein Methylamin und gleichzeitig ein aliphatischer Alkohol der 3,4-Dioxybenzolreihe ist. Der gleichen Reihe gehören die folgenden ungesättigten Phenolalkohole an:

Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$, Spaltungsprodukt des Glukosids



Coniferin, daher mit diesem von größter Verbreitung. Klason hatte das Lignin für ein Kondensationsprodukt von Coniferylalkohol und dessen Oxydationsprodukten gehalten (s. Vanillin). Prismen. F. 73—74°.



Syringenin, $C_{11}H_{14}O_4$, Spaltungsprodukt des Glukosids Syringin.

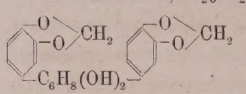
1) Barger, Journ. Chem. Soc. **95**. 1123 (1909).

2) F. Ehrlich u. Lange, Biochem. Ztschr. **63**. 156 (1914).

3) Crawford u. Watanabe, Journ. Biolog. Chem. **19**. 303 (1914). — **24**. 169 (1916).

Mezcalin, $C_{11}H_{17}NO_3$, das Hauptalkaloid der „Mescal Buttons", der Blütenköpfe von Anhalonium Lewinii (Cactaceen), von Hefter 1896 isoliert und als aliphatisches Amin der Pyrogallusgruppe erkannt, ist dadurch ausgezeichnet, daß sein Genuß eigentümliche, schöne Farbenvisionen erzeugt. Stark basisches Öl. Nach E. Späth (1919) kommt ihm die folgende Konstitution zu: $3,4,5\text{-}(OCH_3)\cdot C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$, was durch die Synthese bewiesen wurde.

Cubebin, $C_{20}H_{20}O_6$[1], in den Früchten des Cubebenpfeffers (Cubeba officinalis) zu etwa 2,5%. Die Konstitution der verbindenden Kette $-C_6H_8(OH_2)-$ ist noch aufzuklären. Bittere, geruchlose Nadeln. F. 131 bis 132°; linksdrehend, daher jedenfalls unsymmetrisch konstituiert. Das isomere Pseudocubebin, geschmacklos, F. 122°, neben Piperin in den „falschen Cubeben" von Piper Lowong, ist neuerdings auch bei Ocotea usambarensis (Halberkann 1916), einer Lauracee, nachgewiesen worden.



Aromatische Aldehyde.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, C_7H_6O, $[C_6H_5\cdot CHO]$, in vielen ätherischen Ölen; Spaltungsprodukt des Amygdalins und anderer Mandelsäurenitrilglukoside, wie Laurocerasin, Sambunigrin u. a. Entdeckt 1803. Untersucht von Liebig und Wöhler 1837. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach bitteren Mandeln. Kp. 179°. In Wasser wenig löslich. Geht an der Luft leicht in Benzoësäure über.

p-Cuminaldehyd, Cuminol, $C_{10}H_{12}O$, $[(CH_3)_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CHO]$, das riechende Prinzip des römischen Kümmelöls oder Cuminöls aus den Samen von Cuminum cymium (Gerhardt und Cahours 1841). In ätherischen Ölen von Eucalyptusarten, Cicuta virosa, Cassiaöl u. a. Strukturell den Terpenkörpern nahestehend (s. Phellandral S 156). Öl. Kp. 235°.

Zimtaldehyd, C_9H_8O, $[C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO]$, ist der Hauptbestandteil der Zimtöle; zu 70—90% im chinesischen Zimtöl von Cinnamomum Cassia (Cassiaöl), zu 60—70% im Ceylonzimtöl von der Rinde von C. ceylanicum, im Patschuliöl u. a. Aromatisch riechendes Öl, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Kp. 246°.

Hydrozimtaldehyd, $C_9H_{10}O$, $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO]$, im Ceylonzimtöl; Öl. Kp. 224°.

Von Phenolaldehyden sind näher beschrieben worden:

Salicylaldehyd, o-Oxybenzaldehyd, salicylige Säure, $C_7H_6O_2$, Hauptbestandteil des flüchtigen Öls von Spiraea ulmaria, im Kraut verschiedener Spiraeen, Crepis foetida, u. a. Angenehm riechendes Öl.

1) Mameli, Gazz. chim. ital. **42**. II. 546. 551 (1912).

Kp. 197°. Spaltungsprodukt von Spiraein. m-Oxybenzaldehyd, Spaltungsprodukt von Salinigrin.

p-Oxybenzaldehyd, $C_7H_6O_2$, [HO·C_6H_4·CHO], im Acaroidharz von Xanthorrhoearten. Aromatisch riechende Nadeln. F. 115°. Sublimierbar; wie viele Paraverbindungen im Gegensatz zum Salicylaldehyd nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Spaltungsprodukt von Durrhin.

Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$, Methyläther des vorigen, im russischen Anisöl, Sternanisöl und mehreren anderen ätherischen Ölen. Oxydationsprodukt des verbreiteten Anethols. Cumarinähnlich riechendes Öl. Kp. 248°.

Methoxyzimtaldehyde, $C_{10}H_{10}O_2$, die o-Verbindung im Cassiaöl die p-Verbindung im Esdragonöl.

Von mehrwertigen Phenolen leiten sich ab:

Vanillin, Protocatechualdehyd-3-methyläther[1], $C_8H_8O_3$, bildet die

bekannten wohlriechenden Kristallnadeln auf Vanilleschoten (Gobley 1858). Es ist sehr oft nachgewiesen, z. B. im Nelkenöl, in Dahlienknollen, Orchideen, Spargelschößlingen, in mehreren Harzen, im Styrax, Kartoffelschalen, Rübenrohzucker, Celluloseablaugen. Wahrscheinlich als Bestandteil der Holzsubstanz von allgemeiner Verbreitung; vielleicht aber nicht oder nicht immer vorgebildet. Entsteht leicht aus Coniferin bzw. Coniferylalkohol durch Oxydation. Durch Farbenreaktionen läßt es sich im Holz nicht einwandfrei nachweisen. Nach Czapek ist der Träger der Lignin-Farbenreaktionen nicht das Vanillin, sondern ein nicht näher definierter ähnlicher Aldehyd, das Hadromal, dessen Existenz aber zu bezweifeln ist (V. Grafe 1904). Nach Grafe handelt es sich bei der Holzsubstanz um ein Gemisch aus Vanillin, Methylfurfurol, Brenzcatechin und Coniferin, welche Verbindungen zum Teil mit der Cellulose der Membran ätherartig vereinigt, zum Teil im Harz aufgenommen sind, zum kleinsten Teil frei in der Membran auftreten. Neuerdings haben Wichelhaus und Lange[1] Kiefern- und Fichtenholz mit überhitztem Wasserdampf von 180—200° destilliert und im Destillat zwei Verbindungen erhalten, die die charakteristischen Farbenreaktionen des Holzes zeigten. Eine der Verbindungen dürfte der Formel $C_6H_8O_5$ entsprechen. Sie wird als ein Abbauprodukt einer Hexose angesehen und tatsächlich kann man bei gleicher Behandlung von Glukose ein Produkt erhalten, das gleiche Farbenreaktionen gibt. Die Farbenreaktionen variieren übrigens je nach der Holzart.

Das Vanillin ist in den frischen Vanilleschoten, wie in anderen Pflanzen wahrscheinlich zunächst als Glukosid gebunden Nachgewiesen

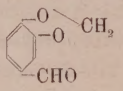
1) Nach V. Grafe (Biochem. Ztschr. **68**. 1. 1915) enthält die Cichorie einen glukosidischen Bitterstoff, der aus Lävulose und einem Protocatechuderivat, wahrscheinlich Protocatechualdehyd, sich aufbaut.

ist das Glukosid bei Triticum repens, Avena sativa (de Rawton 1897). Das im Erdboden gefundene Vanillin ist nicht durch Bakterientätigkeit gebildet, sondern entstammt den angebauten Pflanzen, im untersuchten Falle (Sullivan 1915) dem Weizen, in welchem es in allen Teilen des Samens enthalten ist. Vanillin ist ein wichtiger Riechstoff, der im großen synthetisch dargestellt wird. Spezifisch aromatisch riechende, farblose, sublimierbare Nadeln. F. 81°.

Piperonal, Heliotropin, $C_8H_6O_3$, (I.) der entsprechende Methylenäther, begleitet das Vanillin z B. in der Vanille, bei Spiraea ulmaria. Nachgewiesen in den Blüten von Heliotropium peruvianum. Wird als billiges Parfüm aus Safrol künstlich dargestellt. Lange Nadeln. F. 37°. Kp. 263°.

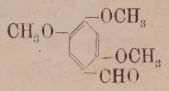
p-Methoxysalicylaldehyd, $C_8H_8O_3$, (II.) in der Wurzel von Chlorocodon whiteii. Blättchen. F. 41°. Aromatisch riechend.

Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$, (III.) im ätherischen Öl der Kalmuswurzel. Seidenglänzende Kristalle. F. 114°.



I.

II.



III.

Fettaromatische Ketone.

Fast alle fettaromatischen Ketone sind gleichzeitig Phenole, und zwar meist mehrwertige Phenole und Phenoläther. Wir können folgende Untergruppen unterscheiden:

Derivate des Acetophenons (und seiner Homologen).
„ „ Benzophenons.
„ „ Chalkons.
Anhang: Diketone, Farnsäuren.

Acetophenonderivate.

Acetophenon, C_8H_8O, wird als Bestandteil ätherischer Öle angegeben. Farblose, in Wasser wenig lösliche Blättchen. Wirkt Schlaf erzeugend („Hypnon"). Das S. 150 genannte hydrierte Acetophenonderivat der Cedernöle dürfte im Falle der Himalayaceder vom aromatischen Analogon, dem p-Tolylmethylketon, $C_9H_{10}O$, $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3]$, begleitet sein (Roberts 1916).

o-Oxyacetophenon, $C_8H_8O_2$, und dessen Methyläther finden sich im ätherischen Öl des Holzes von Chione glabra (Rubiaceen). Beide sind Öle.

---

1) Wichelhaus und Lange, Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 2001 (1916). — **50**. 1683 (1917).

Piceol, p-Oxyacetophenon, $C_8H_8O_2$, ist ein Hydrolysenprodukt des Glukosids Picein. Nadeln. F. 108°.

Päonol, Resacetophenonmethyläther, $C_9H_{10}O_3$, [2-(OH)-4-(OCH_3)-C_6H_3-CO-CH_3], in der Wurzelrinde von Paeonia Moutan. Farblose, mit Wasserdampf flüchtige, aromatische Nadeln. F. 50°.

Acetovanillon, Apocynin, $C_9H_{10}O_3$, [4-(OH)-3-(OCH_3)-C_6H_3-CO-CH_3], in der Wurzel des kanadischen Hanfs (Apocynum cannabinum), im ätherischen Öl von Apocynum androsaemifolium, in der Zwiebel von Buphane disticha. Farblose Prismen. F. 115°. Kp. 234°.

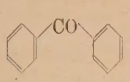
Xanthoxylin, Phloracetophenondimethyläther, $C_{10}H_{12}O_4$, [2-(OH)-4,6-$(OCH_3)_2$-C_6H_2-CO-CH_3], im Öl von Xanthoxylum alatum und X. Aubertia Cordemoy, aber nicht im echten japanischen Pfefferöl von X. piperritum, wie Stenhouse (1854) angab (Thoms und Duruttis 1915). Im ätherischen Öl von Blumea balsamifera (Compositen). Nadeln. F. 85—88°.

Von dem dem Acetophenon homologen Phenylaceton leitet sich ab das Anisketon, $C_{10}H_{12}O_2$, [4-(OCH_3)-C_6H_4-CH_2-CO-CH_3], im Anis-, Sternanis-, Bitterfenchelöl. Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp. 263°.

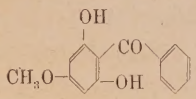
Von noch höheren Homologen stammen die scharfen Bestandteile des Ingwers ab. Das Gingerol von Garnett und Grier (1907), ein scharf aromatisch schmeckendes Öl, ist als ein Gemisch erkannt worden. Neben aliphatischen Aldehyden, in der Hauptsache n-Heptylaldehyd, kommen eine Reihe von Ketonen vor, die nach Lapworth[1] der Formel: 4-(OH)-3-(OCH_3)-C_6H_3-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CHOH-$(CH_2)_n$-CH_3 entsprechen sollen, wobei n hauptsächlich 5, aber auch 4 und 3 bedeuten würde. Von Namura[2] wurde ein Bestandteil des Gingerols näher untersucht, das Zingeron, $C_{11}H_{14}O_3$, [4-(OH)-3-(OCH_3)-C_6H_3-$(CH_2)_2$-CO-CH_3]. Kristalle. F. 40°.

Benzophenonderivate.

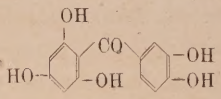
Die natürlich auftretenden Benzophenonderivate sind ausschließlich Abkömmlinge des Phloroglucins. Sie treten in Form von Methyläthern in der echten und in der Paracotorinde von Laurus gigantea auf. Nahe verwandt mit diesen ist der Farbstoff Maclurin des Gelbholzes.



Benzophenon



Cotoin



Maclurin

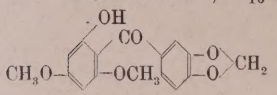
1) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **111**. 777 (1917).
2) Namura, ebd. **111**. 769 (1917).

Cotoin, $C_{14}H_{12}O_4$, in der echten Cotorinde. Prismen. F. 130—131°. Wirkt antidiarrhoisch.

Hydrocotoin, $C_{15}H_{14}O_4$, begleitet das Cotoin, wurde früher als Hydroprodukt aufgefaßt, ist aber der Methyläther des Cotoins. Hellgelbe Prismen. F. 98°. Wirkt antidiarrhoisch.

Methylhydrocotoin, $C_{16}H_{16}O_4$, in der Paracotorinde. F. 115°. Alle Hydroxyle veräthert.

Protocotoin, $C_{16}H_{14}O_6$, ist zum Unterschied von dem beißend und scharf schmeckenden Cotoin völlig geschmacklos. Gelbe Prismen. F. 141°. Wirkt ebenfalls antidiarrhoisch.



Cotogenin, $C_{16}H_{16}O_6$. F. 154°. Alle Hydroxyle des Phloroglucinkerns veräthert. Methylprotocotoin (Oxyleucotin), $C_{17}H_{16}O_6$. F. 135°.

Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, im Stammholz des Färbermaulbeerbaums (Morus tinctoria), Gelbholz, neben Morin, teils frei, teils an Kalk gebunden. Gelbe Kristalle. F. 200°. Beizenfarbstoff von geringem Färbevermögen.[1]

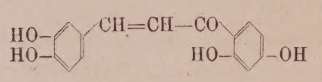
Chalkonderivate.

Durch Kondensation von Aceton und Acetophenon mit aromatischen Aldehyden wie Benzaldehyd entstehen ungesättigte aromatische Ketone wie Benzalaceton und Benzalacetophenon; von letzterer Verbindung, die von Kostanecki als Chalkon bezeichnet wurde, leiten sich mehrere Pflanzenstoffe ab. Ein Derivat des hydrierten Benzalacetons haben wir im Iron kennen gelernt.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot CHO = \underset{\text{Benzalaceton}}{C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O$$

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot CHO = \underset{\text{Chalkon}}{C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot C_6H_5} + H_2O$$

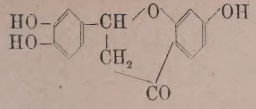
Butein, $C_{15}H_{12}O_5$, ein Tetraoxychalkon, kommt in glukosidischer Bindung neben dem isomeren Butin in den Blüten von Butea frondosa (Leguminosen) vor, die in Indien zum Färben benutzt werden. Butein ist ein Beizenfarbstoff. Es bildet glänzende orangerote Nadeln. F. 214°. Mittels alkoholischer Schwefelsäure kann es in das Butin übergeführt werden.[2]



Butin, $C_{15}H_{12}O_5$, ist kein Chalkonderivat, sondern eine heterocyklische Verbindung, ein Trioxyflavonon, und bildet als solches einen

1) Neue Synthese von K. Hoesch u. Zarzecki, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 462 (1917).

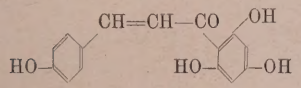
2) Göschke u. Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 3502 (1911). — **45**. 186 (1912).



natürlichen Übergang von den fettaromatischen Ketonen zu den gelben Farbstoffen der Flavonreihe. Es entspricht einem reduzierten Flavon und ist farblos. Es geht aber leicht in das gefärbte Butein über, vermag auch gebeizte Zeuge ebenso wie Butein anzufärben, da es sich schon durch die Beize in das gefärbte Isomere umlagert. Butin bildet kleine farblose Nadeln. F. 224°.

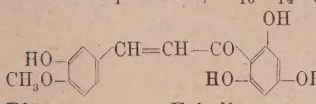
Cyanomaclurin, $C_{15}H_{12}O_6$. Wie im Gelbholz das Morin vom Maclurin, wird es im sogenannten Jakholz von Atrocarpus integrifolia vom Cyanomaclurin begleitet, das durch die tiefblaue Färbung charakterisiert ist, die es beim Kochen mit Lauge annimmt. Es ist vielleicht ein Pentaoxychalkon oder ein hydrierter Flavonabkömmling.

Oxychalkone und Methoxychalkone sind auch die folgenden Spaltungsprodukte von Glukosiden, die man früher als Phloroglucinester betrachtete, da sie beim Kochen mit Lauge in Phloroglucin und eine Säure (p-Cumarsäure, p-Hydrocumarsäure usw.) zerfallen.



Naringenin[1], $C_{15}H_{12}O_5$, isomer den obigen, Produkt der Hydrolyse von Naringin. Farblose Blättchen. F. 248°.

Phloretin[2], $C_{15}H_{14}O_5$, ist das Spaltungsprodukt des bekannten Glukosids Phlorhizin. Es ist ein Dihydronaringenin, also eine gesättigte Verbindung und als solche kein echtes Chalkon mehr. Bei der Behandlung mit kochender Lauge entsteht neben Phloroglucin p-Hydrocumarsäure (Phloretinsäure). Als Rhamnosid tritt es in Smilax glycyphylla auf. Es bildet süßschmeckende farblose Blättchen. F. 180°.



Hesperitin, $C_{16}H_{14}O_6$, ist das Produkt der Säurehydrolyse des verbreiteten Glukosids Hesperidin. Frei vorkommend ist es neben dem isomeren Homoeriodictyol und Eriodictyol in den Blättern von Eriodictyon californicum nachgewiesen. Gelbe Tafeln. F. 224°. Beim Kochen mit Laugen entsteht Phloroglucin und Isoferulasäure (Hesperitinsäure).

Eriodictyol, $C_{15}H_{12}O_6$, ist ein methylfreies Hesperitin, gibt mit Alkali gekocht Kaffeesäure. Braune Tafeln. F. 267°.

Homoeriodictyol, $C_{16}H_{14}O_6$, unterscheidet sich vom Hesperitin durch die Stellung der Methylgruppe im Brenzcatechinrest. Mit Alkali gekocht liefert es Ferulasäure. Gelbliche Tafeln. F. 223°.

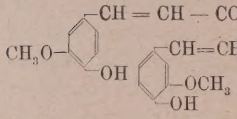
---

1) Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**. 2061 (1910). — Sonn, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 4050 (1913). — Mosimann u. Tambor, ebd. **49**. 1700 (1916).

2) Synthese s. E. Fischer u. Nouri, ebd. **50**. 611 (1917).

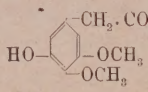
An die Chalkone lassen sich zwei Diketone anschließen. Von diesen ist das Curcumin als ungesättigte Verbindung und Ferulasäurederivat den eben genannten verwandt; das Irigenin steht als Keton der Phloroglucinreihe ihnen ebenfalls nahe.

Anhang: Diketone, Farnsäuren.



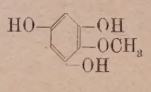
Curcumin, $C_{21}H_{20}O_6$, das färbende Prinzip der Curcumawurzel von Curcuma longa und C. rotunda (Zingiberaceen). Leuchtend rote Nadeln oder dicke, weniger gefärbte Prismen. F. 183°. Es bildet gleich den Flavonfarbstoffen Alkalisalze. Die von Kostanecki und seinen Mitarbeitern (1910) aufgestellte Strukturformel, wonach das Curcumin als ein Diferuloylmethan erscheint, ist von Lampe[1] durch die Synthese bestätigt worden.

Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$, ist das Spaltungsprodukt des Glukosids Iridin. Beim Erhitzen mit konz. Alkali wird es selbst weiter gespalten in Ameisensäure, Iretol und Iridinsäure. Kristalle. F. 186°.

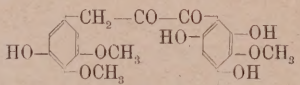


Iridinsäure

Ameisensäure

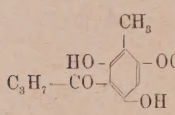


Iretol (Methyoxyphloroglucin)



Irigenin

Eigenartige, zum Teil sehr kompliziert gebaute Ketone, die sich vom Phloroglucin ableiten, findet man als Sekrete der Drüsen von Farnkrautrhizomen, die sogenannten Farnsäuren. Es sind Butanonderivate von aromatischen Kernen.



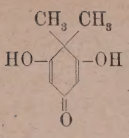
Aspidinol, $C_{12}H_{16}O_4$, im Extrakt von Aspidium filix mas. Sublimierbar.

Aspidin (Polystichin, Polystichumsäure), $C_{25}H_{32}O_8$, im Extrakt von Aspidium spinulosum und A. aculeatum. Gelbe Nadeln. F. 124,5°.

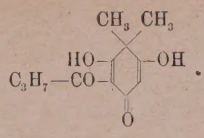
Flavaspidinsäure, $C_{24}H_{28}O_8$. in den Rhizomen von Aspidium filix mas., A. spinulosum, Athyrium filix femina. Kommt in zwei Modifikationen vor (F. 92° und 156°). Bei der Spaltung mit Zink und Natronlauge entsteht Buttersäure, Filicinsäure, Filicinsäurebutanon und Methylphloroglucin.

---

1) V. Lampe, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 1374 (1918); s. auch G. Heller, ebd. **50**. 1244 (1917). — Jackson u. Clarke, Americ. Chemic. Journ. **45**. 48 (1911).

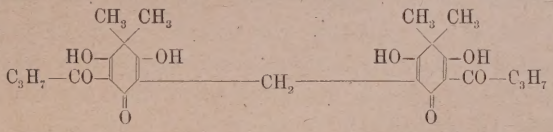


Filicinsäure



Filicinsäurebutanon

Albaspidin, $C_{25}H_{32}O_8$, ist ein weiterer Begleiter der Filixsäure im Wurmfarnrhizom. Seine Konstitution ergibt sich aus der Tatsache, daß es künstlich dargestellt wurde (Böhm 1901) durch Kondensation von Filicinsäurebutanon mit Formaldehyd:



Es ist demnach ein Methylendifilicinsäurebutanon. Farblose, atlasglänzende Nadeln. F. 148°. Die Konstitution der Flavaspidinsäure und des Aspidins ist unsymmetrischer; auch sie sind Methylenverbindungen. Erstere enthält die Kerne des Filicinsäurebutanons und des Methylphloroglucinbutanons, letzteres die Kerne des Filicinsäurebutanons und des Methylphloroglucinmethylätherbutanons (s. Aspidinol).

Filicin, Filixsäure, $C_{35}H_{38}O_{12}$, zuerst von Luck (1845) aus dem Wurmfarnrhizom rein dargestellt. Später auch bei Aspidium marginale, A. rigidum und Athyrium filix femina gefunden. Kleine glänzende Blättchen. F. 185°. Im Filixextrakt in amorpher Form; F. 125°. Giftig; als Bandwurmmittel von unsicherer Wirkung. Das Molekül enthält drei Butanone der Phloroglucinreihe, von denen eines der Filicinsäure entspricht.

Noch komplizierter gebaut als die bisher genannten, besonders von Böhm seit 1896 studierten Verbindungen ist das von Kraft 1902 aufgefundene Filmaron, $C_{47}H_{54}O_{16}$, der wirksamste Anteil des als Wurmtreibemittel angewandten Filixextrakts. Es ist noch um einen Phloroglucinätherbutanonkern reicher als die Filixsäure. Amorphes gelbes Pulver. F. 60°. Wird schon durch Alkohol in Filixsäure und Aspidinol gespalten.

Aromatische Carbonsäuren und kompliziertere Verbindungen.

Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, 1608 entdeckt im Benzoëharz. Die Zusammensetzung wurde von Liebig und Wöhler 1832 ermittelt. Sie kommt sowohl frei als in Form verschiedenartiger Ester vor. Frei in Preißelbeeren, Cinnamomumblättern, in Moosbeeren, im Sekrete insektenfressender Pflanzen, woselbst sie vermöge ihrer antiseptischen Wirkung die gefangenen Insekten vor Fäulnis zu schützen vermag (O. Loew und Aso 1907). Sowohl frei als auch als Ester in verschiedenen Sekreten wie Harzen, Balsamen; in der Siambenzoë

bis zu 25%, im Storax, Peru- und Tolubalsam, Myrrha u. a. Die Ester sind meist Verbindungen mit Benzyl- und Zimtalkohol. Kompliziertere Ester der Benzoësäure sind die Alkaloide Cocain, Benzoylecgonin und Tropacocain der Cocablätter, das Aconitin, Benzoylaconin (Pikroaconitin) und verwandte Verbindungen der Aconitumarten. Das Glukosid Populin enthält den Benzoësäureester des Saligenins; benzoylierte Kohlenhydrate sind das Vaccinin der Preißelbeere (Benzoylglucose) und die Dibenzoylglucoxylose. Gepaarte Benzoësäuren (Hippursäure usw.) sind regelmäßige Bestandteile des Harns. Weiße, glänzende Blättchen. F. 121°. Kp. 249°. Leicht sublimierbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. In heißem Wasser gut löslich.

Benzylcyanid, Nitril der Phenylessigsäure, C_8H_7N, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN]$, begleitet das Benzylsenföl in den ätherischen Ölen der Kapuziner- und Gartenkresse. Öl. Kp. 233°.

Mandelsäurenitril, C_8H_7NO, $[C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CN]$, als Komponente der Benzaldehyd abspaltenden Blausäureglukoside verbreitet. Soll auch frei auftreten im Bittermandelöl und in der Rinde von Prunus serotina. In Wasser unlösliches Öl; wird leicht zu der natürlich noch nicht nachgewiesenen Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$, verseift.

Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH]$, ist ein Produkt der Eiweißfäulnis. Blättchen. F. 76°. Kp. 265°. Riecht sehr unangenehm (fäkalartig). Nach H. Walbaum (1918) als Ester im japanischen Pfefferminzöl.

Phenyläthylcyanid, Nitril der Phenylpropionsäure, C_9H_9N, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN]$, begleitet das Phenyläthylsenföl im ätherischen Öl der Brunnenkresse. Kp. 261°.

Phenylpropionsäure, Hydrozimtsäure, $C_9H_{10}O_2$, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH]$, Produkt der Eiweißfäulnis (Phenylalanin), begleitet die Zimtsäure im Cassiaöl und Storax. Prismen. F. 49°. Kp. 280°.

Phenylmilchsäure, $C_9H_{10}O_3$, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH]$, kann als Desamidierungsprodukt des Phenylalanins, als dessen erste Abbaustufe betrachtet werden. F. Ehrlich und Jacobsen[1] gewannen die rechtsdrehende Form durch Vergärung von inaktivem Phenylalanin mittels Oidium lactis bei Gegenwart von Zucker und Salzen. Nadeln. F. 124°. In heißem Wasser leicht löslich.

Phenylalanin, β-Phenyl-α-aminopropionsäure, $C_9H_{11}NO_2$, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH]$. Entdeckt von E. Schulze und Barbieri in etiolierten Keimlingen von Lupinus luteus (1879). Wiederholt in Keimpflanzen nachgewiesen, in unreifen Samen, in Pilzen (Boletus edulis, Cortinellus). Es entsteht bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe (E. Schulze

1) F. Ehrlich u. Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. 44. 888 (1911).

1883) und scheint in wahren Proteinen nie zu fehlen, wiewohl es meist nur in geringem Prozentgehalt erhalten wurde. Den größten Phenylalaningehalt fand man bisher beim Zein aus Mais (6,5—7%).

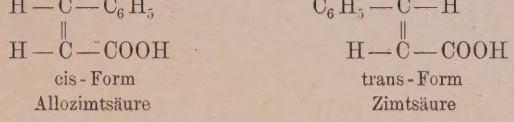
Das natürliche, linksdrehende Phenylalanin kristallisiert wasserhaltig in Blättchen. F. gegen 280°. Wenig löslich in Wasser.

Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, $[C_6H_5 \cdot CH\langle^{COOH}_{CH_2OH}]$, isomer mit Phenylmilchsäure, Spaltungsprodukt des Atropins und Scopolamins. Die natürliche Säure ist inaktiv. F. 117—118°.

Atropasäure, $C_9H_8O_2$, $[C_6H_5 \cdot C\langle^{COOH}_{CH_2}]$, Hydrolysenprodukt der Tropaalkaloide Atropamin, Belladonin, Mandragorin. Nadeln. F. 106°.

Zimtsäure, $C_9H_8O_2$, $[C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot COOH]$, entdeckt von Trommsdorff 1780. Vorkommen und Verbreitung ist ähnlich wie bei Benzoësäure; frei und als Ester in Sekreten, im Storax, Peru-, Tolubalsam, in der Sumatrabenzoë, Xanthorrhoeaharz, in der Aloe, im Cassiaöl, in den Blättern von Globulariarten usw. Als Ester im Alkaloid Cinnamomylcocain. Nadeln oder Prismen. F. 133°, Kp. 300°; in heißem Wasser leicht löslich.

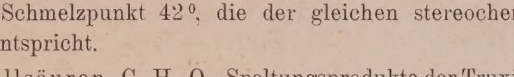
In den Blättern der Cocapflanze treten in Form von Alkaloiden zwei Formen der Zimtsäure auf, die sich von der gewöhnlichen unterscheiden. Die eine, Allozimtsäure, schmilzt bei 68°, die andere, Isozimtsäure, bei 58°. Zimtsäure und Allozimtsäure sind stereoisomer.



cis-Form Allozimtsäure — trans-Form Zimtsäure

Allozimtsäure ist trimorph; man kennt außer den beiden in Cocablättern auftretenden Säuren Allozimtsäure und Isozimtsäure noch eine dritte Säure vom Schmelzpunkt 42°, die der gleichen stereochemischen Konfiguration entspricht.

Truxillsäuren, $C_{18}H_{16}O_4$, Spaltungsprodukte der Truxilline, Cocaine aus Truxillo-Coca. In zwei isomeren Formen auftretend, die beide durch Destillation in Zimtsäure übergeführt werden können.



α-Truxillsäure — β-Truxillsäure

α-Säure, F. 274°, entsteht auch bei Belichtung der Zimtsäure.

β-Säure, F. 206°, bildet ein Anhydrid. F. 116°.

Die meisten aromatischen Carbonsäuren sind gleichzeitig Phenole. Die einfachsten Phenolcarbonsäuren sind die o- und p-Oxybenzoësäure.

Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure, $C_7H_6O_3$, entdeckt 1839 von Piria als Oxydationsprodukt von Saligenin und Salicylaldehyd. Im Pflanzenreich sehr verbreitet; frei oder auch als Ester des Methylalkohols (Gaultheriaöl). Der Methylester ist seinerseits wieder Spaltungsprodukt von Glukosiden. Die Salicylsäure ist nachgewiesen z. B. in Stamm und Blättern von Ulmaria, in Reseda odorata, bei Liliaceen, Sennablättern, Kleeblüten, vielen Obstarten usw. Der Methylester im ätherischen Öl von Gaultheria procumbens und anderen Gaultheriaarten, in verschiedenen Beeren (Preißelbeeren, Erdbeeren, Himbeeren), im Nelkenöl, Rautenöl, in Primulaarten, in den Wurzeln von Polygalaarten u. a.[1] In Violaarten ist die Salicylsäure wahrscheinlich glukosidisch gebunden; im Nelkenöl als Ester des Eugenols tritt eine Acetylsalicylsäure auf.

Die Salicylsäure wurde früher aus dem Gaultheriaöl gewonnen, jetzt wird dieses, besonders aber die Säure selbst synthetisch aus Phenol im technischen Großbetrieb dargestellt. Die technische Acetylsalicylsäure ist das bekannte Arzneimittel Aspirin.

Salicylsäure bildet feine Nadeln oder vierseitige monokline Prismen. F. 159°. Unzersetzt sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Antiseptikum. Hemmt die Gärung und auch das Wachstum höherer Pflanzen.

Anthranilsäure, o-Aminobenzoësäure, $C_7H_7NO_2$, kommt nur in Form von Methylderivaten vor. Der Methylester ist wiederholt in äthe-

Anthranilsäure

Anthranilsäuremethylester

N-Methylanthranilsäuremethylester

rischen Ölen, öfters gemeinsam mit Indol, gefunden worden, im Öl der Robinia Pseudacacia, im Blütenöl von Cheiranthus Cheiri, des Jasmins, der Tuberosen, im Orangenschalenöl, Citrusblütenöl u. a. Das N-Methylderivat des Esters im Rautenöl, Mandarinenöl, im Öl von Kämpferia ethelae. Die freie Säure bildet Blättchen. F. 144°; sublimierbar. Sie ist seit 1897 ein wichtiges Zwischenprodukt der technischen Indigosynthese. Ihre natürlichen Derivate stehen offenbar im Zusammenhang mit dem Eiweiß-(Tryptophan-)stoffwechsel. Der Methylester schmilzt bei 25°. Kp_{14}. 132°. Die N-Methylverbindung desselben ist ein Öl bei Zimmertemperatur, erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei 19°. Kp. 256°.

p-Oxybenzoësäure, Catalpinsäure, $C_7H_6O_3 + H_2O$, [4, $OH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$], vielleicht in Glukosidform in unreifen Schoten von Catalpa

1) Die außerordentliche Verbreitung der Salicylsäure, die allem Anschein nach wenig bekannt ist, illustrieren folgende Zahlen: van Romburgh fand den Methylester in 160 Pflanzenspecies oder in 18% der untersuchten. Er ist in 27 verschiedenen Familien angetroffen worden. Wehmer nennt 40 Fundorte der Salicylsäure und 21 ihres Esters.

bignonioides. F. 214°. Entsteht bei der Spaltung des Anthocyanfarbstoffs Delphinin.

Anissäure, $C_8H_8O_3$, Methyläther der vorigen, in ätherischen Ölen als Begleiter von Anethol und Anisaldehyd, deren Oxydationsprodukt es ist. Prismen. F. 185°, Kp. 280°.

p-Oxyphenylessigsäure, $C_8H_8O_3$, [4, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$], Produkt der Eiweißfäulnis, entsteht durch Abbau des Tyrosins. Das Nitril kann aus dem Sinalbin der weißen Senfsamen erhalten werden. In Wasser leicht lösliche Nadeln. F. 148°.

p-Oxyphenylpropionsäure, p-Hydrocumarsäure, Phloretinsäure, $C_9H_{10}O_3$, [4, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$], Produkt des biologischen Tyrosinabbaues durch Fäulnis- und Gärungsorganismen. F. 128°.

p-Oxyzimtsäure, p-Cumarsäure, $C_9H_8O_3$, [4, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$], ist ebenfalls als Abbauprodukt des Tyrosins zu betrachten. Sie wurde in Aloearten und verschiedenen Harzen nachgewiesen. F. 206°. Der Äthylester der Methyläthersäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$, ist im Galangasekret und im Rhizom von Hedychium spicatum angegeben worden.

p-Oxyphenylmilchsäure, $C_9H_{10}O_4$, [4, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$]. Die rechtsdrehende Form entsteht aus Tyrosin durch Oidium lactis oder Monilia candida (F. Ehrlich und Jabobsen 1911). Seideglänzende Nadeln. F. 169°.

Tyrosin, p-Oxyphenyl-*α*-aminopropionsäure, $C_9H_{11}NO_3$, [4, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$]. Von Liebig (1846) aus Käse (*τυρος*) erhalten. Als Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe allgemein verbreitet. Freies Tyrosin ist besonders in Keimpflanzen oft nachgewiesen; ferner in verschiedenen Knollen (Kartoffel, Dahlie, Stachys), in reifenden Früchten usw. In echten pflanzlichen Eiweißstoffen dürften es nie fehlen, doch beträgt seine Menge meist nur 2—3 %. Zu seiner Gewinnung eignet sich besonders Seidenfibroin, welches ca. 10 % enthält; andere tierische Albuminoide sind dagegen tyrosinarm oder enthalten, wie Leim, überhaupt kein Tyrosin. Das natürlich auftretende ist linksdrehend; v. Lippmann fand in Rübenschößlingen einmal auch d-Tyrosin. Seidenglänzende Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich; bei Zimmertemperatur ca. 1 : 2500. Noch schwerer löslich in Alkohol. F. 314—318°.

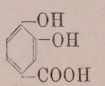
Surinamin[1], Ratanhin[2], $C_{10}H_{13}NO_3$, [4, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (NHCH_3) \cdot COOH$], 1824 in Geoffroya surinamensis aufgefunden, dürfte auch mit den unter den Namen Andirin, Angelin, Geoffroyin beschrie-

1) Blau, Zeitschr. f. physiol. Chem. **58**. 153 (1908). — Walpole, Journ. Chem. Soc. **97**. 941 (1910).

2) Goldschmiedt, Monatsh. f. Chem. **34**. 659 (1913). — **35**. 383 (1914).

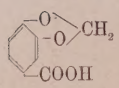
benen Verbindungen identisch sein. Daß es ein N-Methyltyrosin sei, wurde schon seit einigen Jahren vermutet, ist aber erst kürzlich bewiesen worden.[1] Es wurde auch synthetisch erhalten.[2] Seidenglänzende Nadeln, rechtsdrehend, sehr ähnlich Tyrosin. Sintert allmählich bei ca. 250°.

3,4-Dioxyphenylalanin, $C_9H_{11}NO_4$, [3,4-$(OH)_2$·C_6H_3·CH_2·CH·NH_2·COOH], von Guggenheim[3] aus den Fruchtschalen von Vicia faba isoliert. Bildet derbe Prismen oder feine Nadeln. F. 280°. Linksdrehend; in kaltem Wasser wenig löslich. Die alkalische Lösung ist zersetzlich, sie färbt sich an der Luft rotbraun. Die Verbindung beansprucht weitgehendes Interesse. Vielleicht ist sie ein Baustein der Eiweißstoffe.[4] Bei der Hydrolyse mittels Säuren oder Alkalien kann sie ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden. (Mit Säuren bildet sie melaninartige Pigmente.) Sie kommt als Muttersubstanz des Adrenalins in Betracht, ebenso der zahlreichen pflanzlichen Brenzcatechin- und Protocatechusäurederivate, von denen mehrere schon beschrieben wurden. Hier folgen die Carbonsäuren der Protocatechugruppe:



Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$, entsteht bei der Kalischmelze vieler aromatischer Verbindungen, wie des Catechins, Maclurins, vieler Harze; frei findet sie sich in den Früchten von Illicium religiosum und I. anisatum, den Blättern des Weins, den Blüten von Hibiscus sabdariffa und Thespesia lampas. Flache Nadeln mit 1 Mol. H_2O. F. 195°. In heißem Wasser leicht löslich.

Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$ [3,4-$(CH_3O)_2$·C_6H_3·COOH], Dimethyläther der vorigen, in den Samen von Sabadilla officinalis (S. veratrum) als Alkaloidsalz, Spaltungsprodukt der Alkaloide Veratridin (aus Sabadillsamen) und Pseudaconitin. F. 180°.



Piperonylsäure, $C_8H_6O_4$, in der Cotorinde; Oxydationsprodukt zahlreicher Naturstoffe. F. 228°. — 2-Oxy-6-methoxybenzoesäure, $C_8H_8O_4$, ist unter den Bestandteilen von Gloriosa superba gefunden worden. Kristalle. F. 135°.[5]

---

1) Goldschmiedt, Monatsh. f. Chem. **34**. 659 (1913). — **35**. 383 (1914).

2) Friedmann u. Gutmann, Biochem. Zeitschr. **27**. 491 (1910). — Johnson u. Nicolet, Americ. Chem. Journ. **47**. 459 (1912). — E. Fischer u. Lipschitz, Ber. d. d. chem. Ges. **48**. 360 (1915).

3) Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chem. **88**. 276 (1913). — s. auch Torquati, Arch. di Formacol. sperim. **15**. 213. 308 (1913). — Synthesen von Funk, Journ. Chem. Soc. **99**. 554 (1911); **101**. 1004 (1912). — Stephen u. Weizmann, ebd. **105**. 1152 (1914).

4) Dagegen spricht der Umstand, daß sie im Tierkörper unvollständig verbrannt wird. Über die Möglichkeit, daß sie die Muttersubstanz des Hautmelanins darstellt, s. B. Bloch, Zeitschr. f. physiol. Chem. **98**. 226 (1917).

5) Clewer, Green u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **107**. 835 (1915).

Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$, [3,4-$(OH)_2$·C_6H_3·CH_2·CH_2·COOH], in Rübenblättern. F. 139°. Die isomere Proteasäure aus Blättern, Blüten und Zweigen des Zuckerbusches (Protea mellifera), unterscheidet sich durch den Schmelzpunkt (F. 187°), auch vermag sie nicht, wie die Hydrokaffeesäure, Fehlingsche Lösung zu reduzieren.

Kaffeesäure, 3,4-Dioxyzimtsäure, $C_9H_8O_4$, [3,4-$(OH)_2$·C_6H_3·CH:CH·COOH]. In Cicuta virosa; neuerdings wiederholt nachgewiesen, dürfte recht verbreitet sein (Clematis vitalba, Solanum angustifolium, Blüten von Anthemis nobilis, Taraxacumwurzel u. a.).

Sie wurde als Spaltungsprodukt der Kaffeegerbsäure angegeben, beziehungsweise der Chlorogensäure der Kaffeebohnen. Gelbe Prismen. F. 195°. Die Plumeriasäure, $C_{10}H_{10}O_5$, im Milchsafte von Plumeria acutifolia, dürfte ein Oxymethylderivat der Kaffeesäure sein.

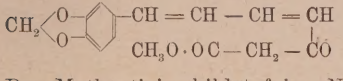
Ferulasäure, $C_{10}H_{10}O_4$, 3-Methyläther der Kaffeesäure, als Ester von Harzalkoholen in Umbelliferenharzen (Asa foetida von Ferulaarten, Opoponax) und Coniferenüberwallungsharzen (Lärche, Schwarzföhre, Arve) neben Kaffeesäure, im Kraut von Ajuga iva. Entsteht beim Abbau des Homoeriodictyols. S. a. Curcumin. F. 168°.

Isoferulasäure oder Hesperitinsäure, der isomere 4-Methyläther der Kaffeesäure, ist kein primärer Pflanzenstoff, wird beim Abbau des Hesperitin durch heiße Lauge erhalten. F. 228°.

Piperonylacrylsäure, $C_{10}H_8O_4$, [3,4-CH_2O_2·C_6H_3·CH:CH·COOH], ist das saure Spaltungsprodukt des Fagaramids. F. 242°.

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, [3,4-CH_2O_2·C_6H_3·CH:CH·CH:CH·COOH], ist das saure Spaltungsprodukt des Piperins. Feine Nadeln, in Wasser fast unlöslich. F. 212—213°; sublimiert einige Grade höher erhitzt.

Methysticinsäure, $C_{14}H_{12}O_5$, in Form ihres Methylesters, des Methysticins in der Kawawurzel (Piper methysticum). Das Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, ist γ-Piperonylenacetessigsäuremethylester.[1] Die Methysticinsäure bildet ein braunes Pulver. F. 184°. Das Methysticin bildet feine Nädelchen oder Prismen. F. unscharf 133 bis 141°. Es wird begleitet von ψ-Methysticin, das ebenfalls ein Ester der gleichen Säure ist. F. 113—114°.

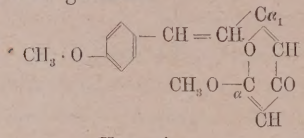


Eine eigenartige Konstitution hat das Yangonin[2], $C_{15}H_{14}O_4$, welches das Methysticin in der Kawawurzel begleitet. Es kann als α-Methoxy-α,-p-methoxystyryl-γ-pyron bezeichnet werden. Es wird aber hier und nicht bei den heterocyklischen Pyronderivaten besprochen, da es dem

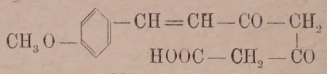
1) Winzheimer, Arch. d. Pharm. **246**. 338 (1908). — Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 2377 (1908).

2) Borsche und Gerhardt, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2902 (1914).

Methysticin sehr nahe steht. Dies ist schon bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ersichtlich. Dabei wird unter Verseifung einer Methoxylgruppe der Lactonring aufgespalten und Yangonasäure unter Wasseraddition gebildet:



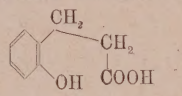
Yangonin



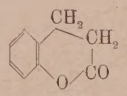
Yangonasäure

Yangonin kristallisiert. F. 154°.

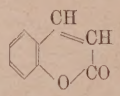
Im Folgenden werden eine Reihe von Pflanzenstoffen erwähnt, die wie das Yangonin eigentlich heterocyklisch konstitutiert sind, ihrer leichten Aufspaltbarkeit wegen aber hier besprochen werden. Die bekannteste und verbreitetste Verbindung dieser Art ist das Cumarin oder o-Oxyzimtsäurelacton. Man kann die ganze Gruppe als jene der Cumarine bezeichnen; es sind gleichzeitig α-Pyronderivate und aromatisch δ-Lactone. Die leichte Umwandlung in fettaromatische Carbonsäuren prägt sicht auch in dem gemeinsamen Auftreten der Lactone neben den Phenolsäuren aus, wie es für die o-Hydrocumarsäure und ihr Lacton konstatiert wurde.



o-Hydrocumarsäure



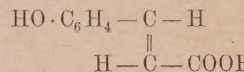
Hydrocumarin



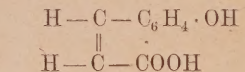
Cumarin.

Die Bildung des Heterocyklus ist einmal bedingt durch die o-Stellung der Funktionen, dann durch die dreigliederige Kette des Propionsäure- beziehungsweise Acrylsäurerestes, welche die Schließung des leicht entstehenden Sechsrings ermöglichen.

Cumarin, $C_9H_6O_2$, sehr verbreiteter Riechstoff, besonders bekannt als riechendes Prinzip des Waldmeisters (Asperula odorata) (Kossmann 1844). Zuerst aufgefunden (1828) im sogenannten „Cumaru", den Tonkabohnen (Dipterix odorata). In vielen Gräsern, so im Ruchgras (Anthoxanthum odoratum), in Farnkräutern, in der wilden Vanille (Achlys triphylla u. a. Da der Cumaringeruch meist erst beim Welken deutlich wird, kann man annehmen, daß das Cumarin in solchen Fällen erst aus einer anderen Form entsteht. Wahrscheinlich ist es zunächst als o-Cumarsäure vorhanden, die durch Isomerisierung in die als freie Säure unbeständige cis-Form (Cumarinsäure) übergeht, die sich sogleich in das Lacton Cumarin umwandelt.



Trans-Form, o-Cumarsäure



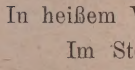
Cis-Form, Cumarinsäure

Die o-Cumarsäure soll bei Melilotus, vielleicht auch bei weiteren cumaringebenden Pflanzen nachzuweisen sein. Über die Einwirkung von narkotischen Mitteln und Frost auf die Cumarinbildung siehe Mirande, Heckel (1909). o-Cumarsäure bildet Nadeln. F. 207°. Cumarin bildet wohlriechende rhombische Prismen. F. 67°. Kp. 290°. Sublimierbar. In heißem Wasser leicht löslich.

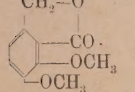
Im Steinklee (Melilotus officinalis) ist das Cumarin von Hydrocumarin oder Melilotin, $C_9H_8O_2$, cumarinähnlich riechende Kristalle. F. 25° und o-Hydrocumarsäure, Melilotsäure, $C_9H_{10}O_3$, F. 82°, begleitet.

Von den Carbonsäuren mehrwertiger Phenole wären in erster Linie die Brenzcatechinderivate mit benachbartem Säurerest zu erwähnen gewesen. Im Gegensatz zu den Verbindungen der Protocatechusäuregruppe finden wir indessen die Muttersubstanz, die Brenzcatechin-o-carbonsäure nicht natürlich und von ihren Derivaten nur eine Aminoverbindung, das Damascenin und die Damasceninsäure, Verbindungen, die wie die ebenfalls nur als Methylverbindungen auftretenden Abkömmlinge der Anthranilsäure zu den wenigen natürlichen Anilinderivaten zu zählen sind.

Damascenin, $C_9H_{11}NO_3$, Alkaloid von Nigella damascena und N. aristata, Methylester der 2-Methylamino-3-methoxybenzoesäure; daneben kommt wahrscheinlich auch die freie Säure vor, die bisher als Damascenin S bezeichnet worden war, während der Ester, der von Keller in N. aristata angegeben wurde, als Methyldamascenin bezeichnet wurde.[1] Kristalle, F. 23—24°. Die Lösungen fluoreszieren blau.

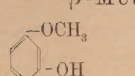


Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, das Lacton einer aromatischen Alkoholsäure der Brenzcatechingruppe, daher streng genommen von heterocyklischem Bau, entsteht beim Abbau des Narcotins, kommt aber in kleiner Menge auch selbst im Opium (Meconium) vor.

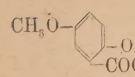


Resorcinderivate sind recht verbreitet, da zu ihnen eine Reihe von Flechtenstoffen zu zählen sind; von Hydrochinoncarbonsäureabkömmlingen ist nur der Primulacampher sicher nachgewiesen.

β-Methoxyresorcylsäure, $C_9H_{10}O_4$, tritt in Form ihres Methylesters neben dem isomeren Ester der m-Methoxysalicylsäure als Spaltungsprodukt von Primelnglukosiden (Primverin) auf. Der Ester schmilzt bei 49°.



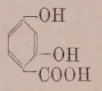
m-Methoxysalicylsäuremethylester, $C_9H_{10}O_4$, Spaltungsprodukt des Glukosids Primulaverin; als sogenannter Primulacampher auch frei in der Wurzel von Primula veris.

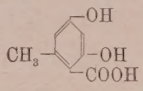


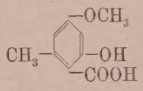
1) Ewins, Journ. Chem. Soc. **101**. 544 (1912).

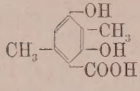
Die Muttersubstanz dieser Methylverbindung ist die Gentisinsäure oder Hydrochinoncarbonsäure. Sie kommt nicht in der Natur vor, ist ein Produkt der Kalischmelze von Gentisin. Ihr nächsthöheres Homologe, die Homogentisinsäure, $C_8H_8O_4$, ist als Abbauprodukt von Tyrosin von großer biologischer Bedeutung. Sie entsteht bei der als Alkaptonurie bezeichneten Stoffwechselkrankheit und tritt bei reichlichem Tyrosingenuß auch im Harn von gesunden Menschen auf.[1] Czapek und Berthel[2] gaben an, daß sich Homogentisinsäure aus Tyrosin auch in Keimpflanzen bilde. E. Schulze und Castoro[3] konnten hingegen weder in Keimpflanzen Homogentisinsäure nachweisen, noch in Rübensäften, deren Dunkelfärbung bei Luftzutritt Gonnermann auf Tyrosinabbau zu Homogentisinsäure bezog. Ebensowenig konnte Bartholomew[4] diese Verbindung bei der als „schwarzes Herz" bezeichneten Kartoffelkrankheit finden, die auch durch Einwirkung von Tyrosinase auf Tyrosin bedingt sein soll.

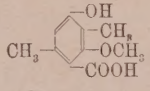
Methylderivate der β-Resorcylsäure (Flechtenstoffe):

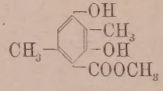

β-Resorcylsäure


Orsellinsäure


Everninsäure


Betorcinolcarbonsäure


Rhizoninsäure


Atrarsäure (Physcianin)

Isomer der Homogentisinsäure ist die Methylresorcylsäure oder Orsellinsäure[5], $C_8H_8O_4$, kommt vielleicht auch frei in Flechten vor, ist ein Spaltungsprodukt des Erythrins, der Lecanorsäure, der Evernsäure und wahrscheinlich noch anderer Flechtendepside. Kristalle, in heißem Wasser leicht löslich. F. 176°. Spaltet leicht CO_2 ab und geht in Orcin über, das Homologe des Resorcins und Muttersubstanz des Orseille- und Lackmusfarbstoffs.

Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$, Spaltungsprodukt der Evernsäure. F. 157°.

Rhizoninsäure[6], $C_{10}H_{12}O_4$, Methyläther der Betorcinolcarbonsäure, mit dieser im Depsid Barbatinsäure (Rhizonsäure) verbunden. Der Methylester der Betorcinolcarbonsäure, das Physcianin (Atrar-

1) Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chem. **77**. 454 (1912).

2) Berthel, Ber. d. d. bot. Ges. **20**. 454 (1902).

3) E. Schulze u. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chem. **38**. 226 (1903). — **48**. 387. 396 (1906). — **50**. 508 (1907).

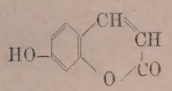
4) Bartholomew, Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitk. II. **43**. 609 (1915).

5) Hoesch, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 886 (1913).

6) A. Sonn, Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 2589 (1916).

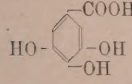
säure, Ceratophyllen), Nadeln, F. 143°, ist ein Spaltungsprodukt zusammengesetzter Flechtenstoffe, wie des Atranorins, der Solorsäure (O. Hesse 1916). Weitere Flechtenstoffe s. weiter unten (Usninsäuregruppe), ferner bei Pflanzenstoffen unbekannter Konstitution und bei Depsiden.

Ein vom Resorcin sich ableitendes Cumarinderivat ist das Umbelliferon, Skimmetin, Oxycumarin, $C_9H_6O_3$, in der Asa foetida, in



der Rinde von Daphne Mezereum, in einer Reihe von Harzen, besonders aber als Produkt der trockenen Destillation von Umbelliferenharzen oft gefunden; als Spaltungsprodukt des Glukosids Skimmin. Nadeln von angenehmem Geruch. F. 224°. Die Blätter von Herniaria hirsuta enthalten den Methyläther (Herniarin); derselbe wurde auch in den Blüten der deutschen Kamille gefunden (Power und Browning 1914).

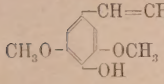
Gallussäure, $C_7H_6O_5$, 1786 von Scheele aus Tannin gewonnen,



kommt frei im Sumach, Teeblättern, Myrobalanen, in türkischen Galläpfeln und anderen Gerbmaterialien vor, hauptsächlich aber gebunden im Tannin als Glucodepsid, woraus sie durch Hydrolyse mit Säuren oder durch Einwirkung von Schimmelpilzen in Freiheit gesetzt werden kann. Kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in Nadeln, F. oberhalb 220° (wasserfrei). Zerfällt bei der Destillation in Pyrogallol und CO_2. In alkalischer Lösung gegen Luftsauerstoff unbeständig. In heißem Wasser, Alkohol leicht, auch in Äther löslich.

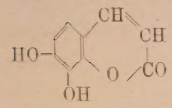
Eine Säure, $C_9H_{10}O_5$, farblose Nadeln, F. 207°, aus der Wurzel von Brauneria angustifolia, halten die Entdecker[1] für eine Trioxyphenylpropionsäure.

Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, in Weizenkeimen, als Spaltungsprodukt

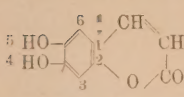


des Sinapins und daher auch des Sinalbins der Senfsamen. Prismen. F. 192°.

Daphnetin, $C_9H_6O_4$, ein Dioxycumarin, δ-Lacton einer Pyrogallolacrylsäure (Trioxyzimtsäure), ist das Spaltungsprodukt des Glukosids Daphnin. Nadeln. F. 256°. Riecht beim Erwärmen cumarinähnlich, färbt gebeizte Wolle ziemlich kräftig an.



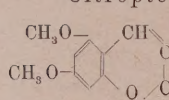
Aesculetin, $C_9H_6O_4$, isomer dem vorigen, Spaltungsprodukt des Glukosids Aesculin. Nadeln. F. 270°. Die wässerige Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Soll auch frei in Roßkastanienrinde und in den Samen von Euphorbia Lathyris vorkommen.



1) Heyl u. Hart, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1769 (1915).

Scopoletin[1], Spaltungsprodukt des Glukosids Scopolin, Chrysatropasäure aus Atropa belladonna und Gelseminsäure aus Gelsemium sempervirens, sind wahrscheinlich alle identisch mit dem Spaltungsprodukt des Fabianaglukosids und als Aesculin-5-methyläther, $C_{10}H_8O_4$, zu bezeichnen. Nadeln. F. 204°. Die Lösungen zeigen schöne blaue Fluorescenz.

Citropten, Citrapten, Limettin, Citronenölcampher, $C_{11}H_{10}O_4$, Dimethyläther des 4,6-Dioxycumarins, in verschiedenen ätherischen Ölen von Citrusarten, Citrus limetta u. a. F. 148°.



Bergapten und Xanthotoxin s. heterocyklische Verbindungen.

Fraxetin, $C_{10}H_8O_5$, Methyläther des 4,5,6-Trioxycumarins, Spaltungsprodukt des Glukosids Fraxin.

Aromatische Verbindungen, die gleichzeitig Aldehyd- und Carbonsäurefunktion aufweisen, sind bisher nicht primär, sondern nur als Oxydationsprodukte von Naturstoffen aufgefunden worden, so die Opiansäure, Pseudopiansäure bei der oxydativen Spaltung von Alkaloiden der Isochinolinreihe. Ebenso kommen aromatische Dicarbonsäuren wie Phtalsäuren und Hemipinsäuren nur als Oxydationsprodukte von Pflanzenstoffen in Betracht.

Eine natürlich auftretende Ketonsäure ist die Benzoylessigsäure, $C_9H_8O_3$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, die als Ester mit Harzalkoholen im Palmendrachenblut von Daemonorops Draco aufgefunden wurde, vielleicht aber in der Enolform als Phenyloxyacrylsäure, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot COOH$ vorhanden ist. F. 102°.

Anhang. Flechtensäuren von bekannter oder annähernd bekannter Zusammensetzung.

Anschließend an die Derivate der β-Resorcylsäure, die sich am Aufbau zusammengesetzter Flechtenstoffe beteiligen, sind hier mehrere Verbindungen zu erwähnen von komplizierterem Bau, die in Flechten gefunden wurden. Es sind meist fettaromatische Di- oder Polycarbonsäuren von symmetrischer Konstitution. Die Usninsäure scheint allerdings keinen aromatischen Komplex zu enthalten und ist auch nicht symmetrisch gebaut, die Chrysocetrarsäure, Rhizocarpsäure und mehrere andere wurden hier nur ihrer nahen Verwandtschaft zu besser bekannten Säuren wegen erwähnt. Noch weniger bekannte Flechtenstoffe siehe unter Verbindungen unbekannter Konstitution.

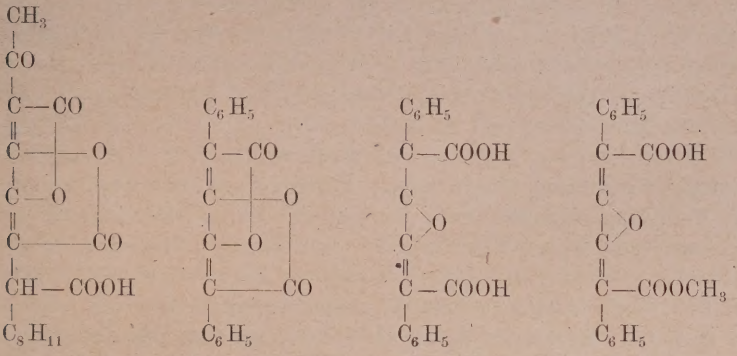
Usninsäure, $C_{18}H_{16}O_7$, in einer links- und einer rechtsdrehenden Form in sehr vielen Flechten nachgewiesen, in Usneaarten (Knop 1844),

---

1) Bargellini u. Monti, Gazz. chim. ital. **45**. I. 90 (1915).

Evernia, Ramalina usw. Kleine hellgelbe Prismen, unlöslich in Wasser. Hohes spezifisches Drehungsvermögen. F. 196°.

Pulvinsäure, $C_{18}H_{12}O_5$, kommt nicht selbst, wohl aber in einer Anzahl von Derivaten in Flechten vor. Ihr Methylester ist die Vulpinsäure; ein Isomeres der Pulvinsäure, das Calycin, ist recht verbreitet und bildet durch Zusammenkristallisation mit dem Pulvinsäuredilacton das Stictaurin.



Usninsäure | Pulvinsäuredilacton | Pulvinsäure | Vulpinsäure

Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$, in Evernia vulpina, Cetrariaarten u. a. In Wasser unlösliche, gelbe Kristalle, F. 148°; inaktiv.

Chrysocetrarsäure, $C_{19}H_{14}O$, ist eine Oxyvulpinsäure, in Cetrariaarten, Lepraria candelaris. Gelbe Blättchen. F. 196—198°. Inaktiv.

Calycin, $C_{18}H_{12}O_5$, in Calycium flavum, C. trichiale u. a. Ziegelrote Nadeln. F. 242°.

Stictaurin, in Stictaarten und Candelarien; die Zusammensetzung ist wechselnd je nach dem Gehalt an Calycin und Pulvinsäuredilacton.

Rhizocarpsäure, $C_{28}H_{22}O_7$, in Rhizocarpon und anderen Flechten. Sie soll ein Äthylester sein, leitet sich von der Pulvinsäure ab. Citronengelbe Prismen. F. 178°. Rechtsdrehend.

Heterocyklische Verbindungen.

Literatur:

V. Meyer-P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Bd. 3. Teil. 1915 u. 1916.
E. Wedekind, Die heterocyklischen Verbindungen der organischen Chemie. 1901.

Wir teilen die heterocyklischen Verbindungen (s. S. 65) ein in Verbindungen mit Sauerstoff und solche mit Stickstoff als Ringglied.

Verbindungen mit Sauerstoff als Ringglied.

Nach der Anzahl der in einem Ringe vereinigten Atome könnten wir eine Einteilung treffen in sauerstoffhaltige Dreiringe, Vierringe, Fünfringe, Sechsringe usw. Es kommen hier aber fast nur Fünf- und

Sechsringe in Frage. Dementsprechend teilen wir diese Gruppe von Pflanzenstoffen ein in die Abkömmlinge des Furans und jener der Pyrone. Dreiringe und Vierringe sind recht unbeständig und finden sich kaum in der Natur. Vierringe haben wir z. B. bei den β-Lactonen, zu welchen das natürliche Alkaloid Narcotin zu zählen ist. Die Lactone zählen wir aber wegen der leichten Auflösung des Heterocyklus nicht in diese Gruppe, ebensowenig Anhydride von Dicarborsäuren. Wir haben daher die Gruppe der von aromatischen δ-Oxycarbonsäuren abgeleiteten δ-Lactone bei den fett-aromatischen Verbindungen genannt. Dazu gehören die Pflanzenstoffe der Cumaringruppe: Cumarin, Melilotin, Umbelliferon, Daphnetin, Aesculetin, Citrapten, Fraxetin, sowie deren Derivate (Methyläther und Glucoside).

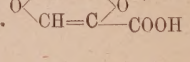
Ebenfalls schon genannt und nicht zu den heterocyklischen Verbindungen zu zählen sind alle jene Verbindungen, die infolge Eintritts der Methylengruppe $CH_2<$ an benachbarte Hydroxylgruppen (Brenzcatechinderivate) einen allerdings nur schwer aufschließbaren Fünfring aufweisen. Solche Verbindungen betrachten wir ebensowenig als heterocyklisch, als wir Methyläther als zusammengesetzt ansehen. Erinnert sei an Safrol, Myristicin, Apiol, Cubebin, Piperonal, Piperinsäure. Bemerkt sei ferner, daß die näher bekannten Verbindungen mit Sauerstoffringen, die im Folgenden beschrieben sind, stets nur ein einziges Sauerstoffatom im Ringe aufweisen[1] (im Gegensatz zu diesen Methylenäthern).

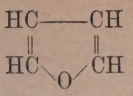
Auch die Zuckerarten sind hier nicht zu nennen, obwohl sie in den Halbacetalformen (s. S. 130) heterocyklischer Art sind. Als echte Verbindungen mit Sauerstoffringen erweisen sich hingegen die den Zuckerarten durch manche Umwandlungsreaktionen nahestehenden Furanderivate, denen wir uns zunächst zuwenden.

Furanderivate.

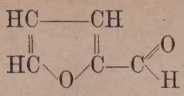
Das Furan oder Furfuran, C_4H_4O, ist selbst ebenso wie seine Methylderivate nur in Destillationsprodukten angetroffen worden. Das Furol oder Furfurol, α-Furanaldehyd, $C_5H_4O_2$, entsteht bei der Destillation von Kohlenhydraten, besonders leicht aus Pentosen, Xylose und Arabinose mit Salz- oder Schwefelsäure. Methylpentosen wie Rhamnose geben beim gleichen Prozeß Methylfurol. Die Bildung dieser Furolverbindungen ist wichtig für den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Pentosen. Traubenzucker gibt beim Behandeln mit starker Schwefelsäure eine Furolverbindung, die van Eckenstein und Blanksma (1910) als ω-Oxymethylfurol erkannten.

---

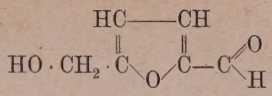
1) Power und Salway (Journ. Chem. Soc. **105**. 201, 1914) gewannen aus der getrockneten Sarsaparillwurzel von Smilax ornata eine in Nadeln kristallisierende Dicarbonsäure, $C_6H_4O_6$, Sarsapinsäure, deren Konstitution  sein dürfte.



Furan



Furol



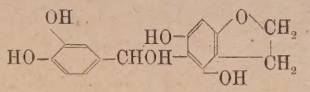
ω-Oxymethylfurol

Furol, Methylfurol und ein Dimethylfurol wurden im Nelkenöl nachgewiesen. Das Furol außerdem in einer ganzen Anzahl ätherischer Öle, wie im Lavendel-, Petitgrain-, Kümmelöl u. a. Man nimmt vielfach an (s. bei Gildemeister), daß es sich bei diesen Vorkommnissen um Zersetzungsprodukte von Kohlenhydraten handle. Die Wahrscheinlichkeit, daß Furfurol primär in ätherischen Ölen auftrete, ist insofern erhöht worden, als Semmler[1] (1906) ein Furanderivat mit sicher vorgebildetem Furanring im ätherischen Öl von Carlina acaulis nachwies. Es ist dies das sogenannte Carlinaoxyd, 1-Phenyl-3-α-furyl-allen, $C_{13}H_{10}O$, $C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot C_4H_3O$. Vielleicht enthält die Verbindung an Stelle der beiden Doppelbindungen eine dreifache; es würde sich dann um eine der seltenen natürlichen Acetylenderivate handeln. Das Carlinaoxyd bildet den Hauptbestandteil des Carlinaöls (Eberwurzel).

Das Furol bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die in ihrem chemischen Verhalten an Benzaldehyd erinnert.

Nach Asahina und Murayama (1914) soll das Elsholtziaketon, $C_{10}H_{14}O_2$, im ätherischen Öl von Elsholtzia cristata ein Furanabkömmling sein.

Weitaus die Mehrzahl der natürlichen Verbindungen mit Sauerstoffringen sind gleichzeitig Benzolderivate und besonders Derivate von mit dem Benzolring kondensierten Heterocyklen. Im gleichen Verwandtschaftsverhältnis wie Naphtalin zum Benzol, steht das Benzofuran oder Cumaron zum Furan. Ein Abkömmling des hydrierten Cumarons, des Cumarans, ist das Catechin, $C_{15}H_{14}O_6$, der wichtigste der färbenden Bestandteile der Catechuarten (Acacia Catechu). Seine Konstitution ist wahrscheinlich die folgende:



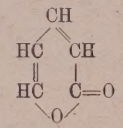
Es bildet weiße, seidenglänzende Nadeln. Beim Erhitzen wird Brenzcatechin gebildet, welches auf diese Weise entdeckt worden ist (Wackenroder 1841). Das Catechin steht gewissen Gerbstoffen nahe. Es wird im Catechu begleitet von der Catechugerbsäure, die wahrscheinlich ein Anhydrid des Catechins ist. Nach den Untersuchungen von A. G. Perkin sollen in den Catechuarten verschiedene Catechine auftreten.

1) Semmler u. Ascher, Ber. d. d. chem. Ges. 42. 2355 (1909).

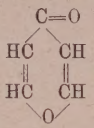
Das Cumaronskelett findet man auch bei den beiden isomeren Verbindungen Xanthotoxin und Bergapten, die aber als gleichzeitige Cumarinderivate bereits der folgenden Gruppe der Pyronabkömmlinge zuzuzählen sind.

Pyron- und Chromonderivate. Anthocyanidine.

Der sauerstoffhaltige Sechsring erscheint, soviel man bisher sehen kann, in der Natur stets in Form von Oxyverbindungen, den Pyronen, die je nach der benachbarten oder gegenständigen Lage von Sauerstoff und CO-Gruppe zwei wesentlich verschiedene Gruppen darstellen, jene des α- und die des γ-Pyrons.

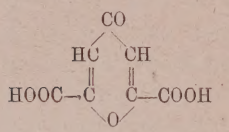


α-Pyron



γ-Pyron

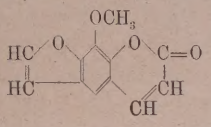
Vom α-Pyron oder Cumalin leiten sich jene aromatischen Lactone, wie Cumarin ab. Einfachste Pyronderivate hat man bisher nur ganz vereinzelt angetroffen. Ein solches, vom γ-Pyron abgeleitetes ist die Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$, des Schöllkrauts (Chelidonium majus) und der weißen Nießwurz (Veratrum album). Die Meconsäure ist nicht mehr zu den heterocyklischen Verbindungen zu zählen (s. S. 121). Ein Derivat des γ-Pyrons ist das bereits (s. S. 202) genannte Yangonin. Ein eigenartiges γ-Pyronderivat dürfte auch der Giftstoff des Wasserschierlings, das Cicutoxin, $C_{19}H_{26}O_3$, sein. C. A. Jacobson[1] hat aus dem Wurzelstock von Cicuta vagans ein krampferzeugendes Gift dieser Zusammensetzung in Form einer bitteren, amorphen, neutralen, bei ca. 20° schmelzenden Substanz isoliert, für welches er eine Konstitutionsformel angab, nach welcher dasselbe gleichzeitig hydrierte Furan- und γ-Pyronkerne aufweisen soll.



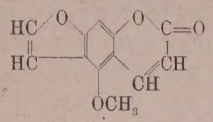
Das Cumalin (α-Pyron) selbst findet man nicht im Pflanzenreich, wohl aber Phenylverbindungen desselben, und zwar in der Cotorinde. Das Phenylcumalin, $C_{11}H_8O_2$, $[C_6H_5 \cdot C_5H_3O_2]$, von Ciamician und Silber 1894 entdeckt, bildet mit Cotoin das sogenannte Dicotoin, $C_{25}H_{20}O_6$, der Cotorinde. Die Additionsverbindung zerfällt bereits in der Lösung in die Komponenten. Blättchen. F. 77°. Ein Oxyphenylcumalin soll sich nach Hesse (1899) in ähnlicher Bindung mit Cotoin ebenfalls in der Cotorinde vorfinden.

1) C. A. Jacobson, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 916 (1915).

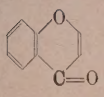
Zu den eigentlichen Benzo-γ-Pyron- oder Chromonverbindungen sollen uns hinüberleiten das Xanthotoxin[1] und das Bergapten, beide $C_{12}H_8O_4$; ersteres in den Fruchtschalen von Fagara xanthoxyloides, kristallisiert in Prismen. Starkes Fischgift F. 145°. Bergapten begleitet es in Fagara[2], kommt außerdem im Bergamottöl vor. Seidenglänzende, sublimierbare Nadeln. F. 190°.



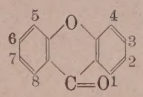
Xanthotoxin



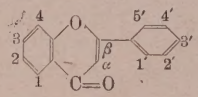
Bergapten



Chromon



Xanthon



Flavon

Chromone.

Literatur: H. Simonis, Die Chromone. 1917.

Das Benzo-γ-Pyron ist die Muttersubstanz mehrerer Gruppen von Pflanzenfarbstoffen, deren systematische Aufklärung hinsichtlich der Konstitution hauptsächlich durch die erfolgreichen abbauenden und synthetischen Untersuchungen Kostaneckis und seiner Schüler gefördert wurde. Bloch und Kostanecki nannten den Stammkörper Chromon (1900), nachdem sich herausgestellt hatte, daß auch der schöne Farbstoff Brasilin sich auf das Benzo-γ-Pyron zurückführen lasse. Wir können etwa 4 Gruppen von Chromonfarbstoffen unterscheiden: 1. die kleine Gruppe der Derivate des Xanthons, 2. die große der Derivate des Flavons und Flavonols, 3. die Anthocyanidine, der Flavongruppe chemisch sehr nahestehend, durch ihre Verbreitung als allgemeine Blütenfarbstoffe aber physiologisch besonders interessant, und schließlich 4. die Gruppe der Farbstoffe des Blau- und Rotholzes, deren eigenartigerer und komplizierterer chemischer Bau noch nicht ganz aufgeklärt ist. Die meisten dieser Farbstoffe sind in der Pflanze in Form von Glukosiden anzutreffen.

Xanthonderivate.

Gentisin, $C_{14}H_{10}O_5$, 1,3,7-Trioxyxanthonmonomethyläther, im Rhizom der Enzianwurzel (Gentiana lutea) von Henry und Caventou 1827 aufgefunden, die die wahrscheinlich unreine Substanz für das bittere Prinzip der Wurzel hielten. Lange, blaßgelbe, seidenglänzende

1) Thoms, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 3325 (1911).
2) Thoms u. Baetcke, ebd. **45**. 3705 (1912).

Nadeln. In Wasser unlöslich, löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe. Färbt gebeizte Baumwolle.

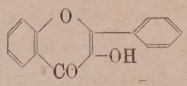
Zu den Xanthonen ist auch das Datiscetin gerechnet worden, das nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich den Flavonolen zugerechnet werden muß.

Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11}$, und Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$, sind die färbenden Bestandteile des Indischgelbs oder Purée, welches aus dem Harn von Kühen, die mit Mangoblättern (Mangifera indica) gefüttert wurden, erhalten wird. Euxanthon ist 2,8-Dioxyxanthon, Euxanthinsäure dessen Glucuronsäureverbindung. Es ist nicht bekannt, welche Substanz der Mangoblätter die Bildung dieser Stoffe verursacht.

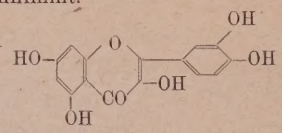
Phönicein und Phönin, $C_{14}H_{14}O_6$ und $C_{14}H_{16}O_7$, sind im Purpurholz von Copaifera bracteata nachgewiesen worden und wurden als Trioxyxanthencarbonsäure und deren Hydrat betrachtet.

Flavon- und Flavonolderivate.

Das Flavon (Kostanecki und Tambor 1895) ist β-Phenyl-benzo-γ-Pyron, das Flavonol, von dem sich die Mehrzahl der Farbstoffe ableitet, ist ein Oxyflavon, dessen Hydroxylgruppe die einzig noch unbesetzte Stelle (a) des Pyronrings einnimmt.



Flavonol



Quercetin (1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavonol)

Die Flavonderivate zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, Mineralsäuren unter Bildung stark gelb gefärbter, leicht spaltbarer Additionsverbindungen zu binden (ausgenommen Chrysin, Apigenin). Es sind gelbe Beizenfarbstoffe und dies in ausgesprochener Weise, wenn die Hydroxylgruppen wie beim Alizarin in benachbarter Stellung auftreten, wie etwa beim Quercetin. Die Farbstoffe selbst sind in Wasser unlöslich. Sie sind häufig an Rhamnose gebunden.

Das Flavon, $C_{15}H_{10}O_2$, selbst, ist jetzt auch natürlich nachgewiesen.[1] Es bildet in Blättern, Blütenstielen und Samenkapseln von Primulaarten mehlartige Sekretionen. Kristalle. F. 99°.

Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$, 1, 3-Dioxyflavon, von Piccard 1864 entdeckt, kommt in den Knospen verschiedener Pappeln, besonders reichlich in der nordamerikanischen Art Populus monilifera s. balsamifera. Hellgelbe, glänzende Tafeln. Sublimierbar. F. 275°.

Tectochrysin, $C_{16}H_{12}O_4$, ist der Methyläther des Chrysins und begleitet dasselbe in den Pappelknospen. F. 163°.

1) H. Müller, Journ. Chem. Soc. **107**. 872 (1915).

Apigenin, $C_{15}H_{10}O_5$, 1, 3, 3′-Trioxyflavon oder Oxychrysin ist in kleiner Menge im Wau (Reseda luteola) enthalten und ein Spaltungsprodukt des Glukosids Apiin, welches schon 1836 von Rump aus dem Petersilienkraut (Apium petroselinum) gewonnen wurde. Hellgelbe Blättchen. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung.

Prunetin, $C_{16}H_{12}O_5$, in der Rinde einer Prunusart sowohl frei wie als Glukosid. Farblose Nadeln. F. 242°. Wahrscheinlich 2, 4, 3′-Trioxyflavonmethyläther.

Luteolin (Digitoflavon), $C_{15}H_{10}O_6$, 1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavon. In allen Teilen des Gelbkrauts (Wau, Reseda luteola), im Färberginster, Digitalisblättern. Ein Methyläther, der sich in glukosidischer Bindung im Petersilienkraut vorfindet, ist von Vongerichten (1900) als 4′-Methyläther bezeichnet worden. Power, Tutin und Clewer[1] haben in den „Yerba santa“ von Eriodictyon glutinosum das Chrysoeriol, $C_{16}H_{12}O_6$, gefunden, das Oesterle[2] als den 3′-Methyläther des Luteolins erkannte. Luteolin bildet gelbe Nadeln mit 2 Mol. Wasser.

Lotoflavin, $C_{15}H_{10}O_6$, 1, 3, 3′, 5′-Tetraoxyflavon, dem vorigen isomer, ist ein Spaltungsprodukt des Blausäureglukosids Lotusin von Lotus arabicus. Gelbe, glänzende Nadeln.

Den Flavonen Chrysin, Apigenin, Luteolin und Lotoflavin sind ganz analog konstituiert die Flavonole Galangin, Kämpferol, Quercetin und Morin.

Galangin, $C_{15}H_{10}O_5$, 1, 3-Dioxyflavonol, in der Galangawurzel (Alpinia officinarum) neben einem Methyläther und neben dem Methyläther des Kämpferols. Hellgelbe Nadeln. F. 214—215°.

Kämpferol, $C_{15}H_{10}O_6$, 1, 3, 3′-Trioxyflavonol, ist sowohl frei als in Form von Glukosiden (Kämpferitrin, Robinin) wiederholt nachgewiesen worden. In den Blüten von Delphinium consolida und D. zalil („Asbarg“), im Indigo, den Blüten von Prunus spinosa u. a. Nach Waliaschko (1909) auch in der Galgant- (Galanga-)wurzel. Sein Methyläther, das Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6$, Kämpferol-3′-Methyläther, ist das am längsten bekannte Flavon der Galangawurzel. Goldgelbe Nadeln. F. 227—229°.

In den Gelbbeeren aus Rhamnus cathartica sind neben den unten erwähnten Quercetinderivaten auch mehrere Farbstoffe angegeben worden, deren Konstitution unbekannt war, die aber zu den Flavonen oder doch zu den Chromonderivaten gezählt wurden. Nach Oesch und

1) Power, Tutin und Clewer, Journ. Chem. Soc. **95**. 81 (1909). Neben dem Chrysoeriol wurden noch 2 Phenole, Xanthoeridol, $C_{18}H_{11}O_4(OH)_3$ und Eriodonol, $C_{19}H_{14}O_3(OH)_4$ aufgefunden, deren Zugehörigkeit zu den Flavonen oder den fettaromatischen Verbindungen (s. Eriodictyol) noch nicht ermittelt ist.

2) Oesterle u. Kueny, Arch. d. Pharm. **255**. 308 (1917). — Oesterle, ebd. **256**. 119 (1918).

Perkin[1] ist der Hauptbestandteil, früher als Rhamnolutin bezeichnet, das Kämpferol; das Rhamnocitrin ist identisch mit Kämpferolmonomethyläther, β-Rhamnocitrin ist identisch mit Rhamnetin; das Rhamnochrysin konnte nicht aufgefunden werden und ist wahrscheinlich keine definierbare Verbindung.

Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$, 1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavonol, ist, wenn wir von den Pigmenten der Chloroplasten absehen, der verbreitetste aller Farbstoffe. (Bei Wehmer 39 Fundorte.) Es kommt sowohl frei als in Glukosiden vor; ferner sind auch seine Methyläther und deren Glukoside bekannt. Es ist der färbende Bestandteil der Quercitronrinde. Es kommt in den Früchten von Rhamnusarten vor, in der Rinde von Pirus malus, Rhus cotinus, in den Blättern der Roßkastanie, des Weins, von Coriaria myrtifolia, in den Zwiebelschalen usw. Zitronengelbes Pulver, kristallisiert mit 1 Mol. H_2O. In kaltem Wasser kaum löslich.

Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$, 3-Methyläther des Quercetins, als Glukosid in den Früchten verschiedener Rhamnusarten (Gelbbeeren). Zitronengelbes, in Wasser selbst in der Hitze kaum lösliches Pulver. Isorhamnetin, Quercetin-4′-Methyläther, als Glukosid in den Goldlackblüten, wahrscheinlich ebenfalls glukosidisch gebunden im „Asbarg", den getrockneten Blüten von Delphinium zalil (Ranunculaceae). Glänzende, gelbe Nadeln. Ein Quercetinmethyläther tritt ferner in Tamarixarten auf. Rhamnazin, $C_{17}H_{14}O_7$, Quercetin-3, 4′-Dimethyläther, begleitet das Rhamnetin in den Gelbbeeren.

Morin, $C_{15}H_{10}O_7$, 1, 3, 3′, 5′-Tetraoxyflavonol, isomer mit Quercetin, in den Zellwänden des Kernholzes des Färbermaulbeerbaumes (Morus tinctoria) und des Jackfruchtbaumes (Atrocarpus integrifolia). Farblose Nadeln mit 1 oder 2 Mol. H_2O.

Die Flavonole Fisetin und Myricetin haben keine Analoga in der Flavonreihe.

Fisetin, $C_{15}H_{10}O_6$, 3, 3′, 4′-Trioxyflavonol, in glukosidischer Bindung im Fisetholz von Rhus cotinus und in verwandten Anacardiaceen. Gelbe Nadeln. (Neue Synthese: v. Auwers u. Pohl 1915.)

Myricetin, Oxyquercetin, $C_{15}H_{10}O_8$, ziemlich verbreitet, im Myrica nagi, M. gale, in den Blättern von Haematoxylon campechianum, von Rhus coriaria, Arctostaphylos uva ursi. In Myrica rubra soll ein isomerer Farbstoff auftreten (Satow 1915).

Die folgenden Farbstoffe sind ihrer Konstitution nach noch nicht völlig aufgeklärt:

Scutellarein[2], $C_{15}H_{10}O_6$, dürfte ein 1, 3, 4, 3′- oder 1, 2, 3, 3′-

1) Oesch u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **105**. 2350 (1914).

2) Bargellini, Gaz. chim. ital. **45**. I. 69 (1915). — Goldschmiedt u. Zerner, Monatsh. f. Chem. **31**. 439 (1910).

Tetraoxyflavon sein. Es kommt als Glukuronid in den Blättern und Blüten von Scutellaria altissima vor.

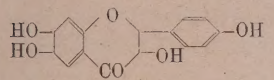
Das isomere Datiscetin, $C_{15}H_{10}O_6$, das Spaltungsprodukt des Datiscins, scheint ein 1, 3, 1'-Trioxyflavonol zu sein.[1] Hellgelbe Nadeln, F. 268°.

Gossypetin[2], $C_{15}H_{10}O_8$, bildet teils frei, teils gebunden den Farbstoff der Baumwollblüten (Gossypium herbaceum); der Entdecker, Perkin, hat es auch in den Blüten von Hibiscus sabdariffa gefunden. Auch der Giftstoff der Baumwollsamen, das Gossypol, $C_{30}H_{28}O_9$, soll ein Flavonderivat sein.[3]

Quercetagetin, $C_{15}H_{10}O_8$, in den Blüten von Tagetes patula und verwandten Arten. Es ist wahrscheinlich ein 1, 2, 4, 3', 4'-Pentaoxyflavonol.[4]

Hibiscetin, neben Gossypetin und Quercetin in Hibiscus sabdariffa (Perkin 1899). Dürfte auch ein Flavonderivat sein.

Nicht sicher ist die Zugehörigkeit von Vitexin, Homovitexin, Saponaretin und Scoparin zur Flavonreihe; dem Vitexin kommt vielleicht die



nebenstehende Konstitution zu[5]; es wäre somit ein Tetrahydroflavonol. Vitexin, $C_{15}H_{14}O_7$, und Homovitexin, $C_{16}H_{16}O_7$, sind die färbenden Bestandteile des Puririholzes von Vitex litoralis. Sie treten im Holz in Form noch unbekannter Glukoside auf. Das Saponaretin, $C_{15}H_{14}O_7$, isomer und sehr ähnlich dem Vitexin, tritt neben diesem bei der Hydrolyse des Glukosids Saponarin auf. Scoparin, $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder $C_{22}H_{22}O_{11}$[6], der gelbe Farbstoff des Besenginsters (Spartium scoparium), begleitet das Spartein und soll zum Teil an dieses gebunden sein. Nadeln. F. 203°.

Über Butin und Cyanomaclurin s. S. 192 (fettarom. Verb.).

Anthocyanidine.

Als Anthocyanidine bezeichnet Willstätter[7] die von ihm zuerst in reiner Form dargestellten und in ihrer Konstitution aufgeklärten Farbstoffkomponenten der so ungemein verbreiteten Anthocyane (Anthocyanine). Die Anthocyanidine treten nur ganz vereinzelt auch in freier

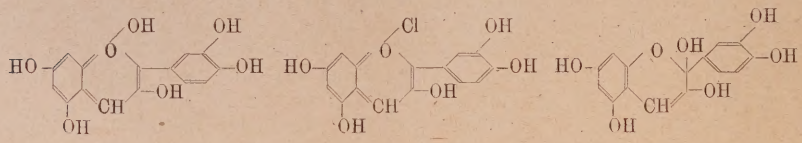
1) Léskiewicz u. Marchlewski, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 1599 (1914).
2) Perkin, Journ. Chem. Soc. **103**. 650 (1913). — **109**. 145 (1916).
3) Carruth, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**. 647 (1918).
4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **103**. 209 (1913).
5) Rupe, Chemie d. natürl. Farbstoffe. 2. Teil. 1909.
6) Herzig u. Tiring, Monatsh. f. Chem. **39**. 253 (1918). — L. Reutter, Arch. sc. phys. et nat. (4.) **40**. 441 (1915).
7) Willstätter u. Mitarbeiter, Annal. d. Chem. **401**. 189 (1913). — **408**. 1 (1915). — **412**. 113 (1916).

Form auf, sonst immer in Form von Glukosiden, den eben genannten Anthocyanen. Über diese besonders in Blüten vorkommenden Farbstoffe wird daher erst bei den Glukosiden Näheres zu sagen sein. Die große Mannigfaltigkeit der Blütenfarben rührt nur zum kleineren Teil von verschiedenen Farbstoffkomponenten her. Ehe man die einzelnen Farbstoffe isoliert hatte, war es unmöglich, über diese Verhältnisse Sicheres auszusagen. Alle Angaben über die Natur und Chemie der Anthocyane, die vor den Arbeiten Willstätters gemacht wurden, sind daher nur als beiläufige zu werten.

Alle der Gruppe der Anthocyanfarbstoffe angehörigen Pflanzenfarbstoffe lassen sich auf 3 Verbindungen zurückführen: Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin. Willstätters systematisches Suchen nach weiteren Grundkörpern hat bisher zu keinem neuen geführt. Diese Grundfarbstoffe kommen teils als solche in den Glukosiden vor, zum Teil aber auch in Form von Methyläthern. Bisher hat man neben dem Päonin, welches ein Monomethyläther des Cyanidins ist, hauptsächlich Methyläther des Delphinins nachgewiesen, Mono- und Dimethyläther.

Die Anthocyanidine sind Oxoniumverbindungen, die sich von einem Benzopyron mit vierwertigem Sauerstoff ableiten. Sie können auch als Phenopyrylium- oder Benzopyryliumverbindungen bezeichnet werden. Sie stehen in einem ganz ähnlichen Verhältnis zueinander, wie die ihnen nahe verwandten Flavone und mehr noch die Flavonole. Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin entsprechen vollkommen der Reihe: Kämpferol, Quercetin und Myricetin. Das Quercetin konnte bereits durch Reduktion in das Cyanidin übergeführt werden. Diese beiden Verbindungen sind auch in beiden Reihen die verbreitetsten; es sind eben Brenzcatechinderivate.

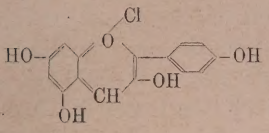
Von den bisher dargestellten Verbindungen läßt sich allgemein sagen, daß sie in neutraler Lösung wenig beständig sind und sich in eine farblose Form, ein Carbinol, umlagern. Bei der Hydrolyse der Glukoside mit heißer Salzsäure entstehen zunächst die rotgefärbten Chloride, die beim Kochen mit Alkohol in die farblose Pseudoform (Carbinolbase) übergehen. Die alkalischen Lösungen sind blau gefärbt. Die neutralen Verbindungen sind violett. Den verschiedenen Formen gibt Willstätter das folgende Konstitutionsbild, das am Beispiel des Cyanidins erläutert sei:



Farbbase Cyanidinchlorid Carbinolbase

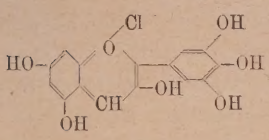
Die Anthocyanidine sind Beizenfarbstoffe, die die Faser intensiv anfärben. Die Färbungen sind licht-, nicht aber wasser- und seifenecht. Beim Erhitzen mit Wasser, ja selbst beim bloßen Lagern tritt Ver- und Entfärbung ein, wahrscheinlich durch Isomerisationsvorgänge bedingt.

Pelargonidin, $C_{15}H_{12}O_6$, Spaltungsprodukt der Anthocyane Pelargonin, Salvianin, des Glukosids der hellroten Blüten der päonienblütigen Zungenaster, des Callistephins, des Glukosids der scharlachroten Gladiolen. Die Konstitution ist durch die Synthese sichergestellt.



Cyanidin, $C_{15}H_{12}O_7$, ist die Farbstoffkomponente des Cyanins, des Kera-, Pruni-, Mekocyanins, des Asterins, Chrysanthemins, Idaeins, der Anthocyanglukoside anderer Beeren, der Weinblätter, von Zinnia elegans, Gaillardia bicolor, Helenium autumnale, Tulipa Gessneriana, Tropaelum majus. Das Chlorid, $C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$, bildet lange, bronzebraunrote Nadeln; in Alkohol gelöst, ist es violettstichig rot. Die Pseudobase bildet linsenförmige Kristalle, die leicht in Wasser, in Soda mit gelber Farbe löslich sind. Die violette Farbbase kann erhalten werden durch Erhitzen der isomeren Pseudobase auf 130°, auch durch Stehenlassen einer konzentrierten Lösung derselben. Mit 20 %iger Salzsäure entsteht schon in der Kälte das Farbsalz. Das Päonidin, Cyanidinmethyläther, ist das Hydrolysenprodukt des Anthocyans Päonin.

Delphinidin, $C_{15}H_{12}O_8$, Chlorid: $C_{15}H_{11}O_7Cl$, leicht löslich in Wasser; aus der Lösung fällt beim Stehen die violette Farbbase aus. Beim Erwärmen leicht isomerisierbar zur farblosen Pseudobase, welche bei 120—130° wieder in die violette Form übergeht. Es ist das Spaltungsprodukt der Anthocyane Delphinin und Violanin.



Monomethyläther des Delphinins sind Myrtillidin (Farbstoffkomponente von Myrtillin und Althäin), Petunidin (Petunin) und Ampelopsidin (Ampelopsin). Die beiden ersten dürften die Methylgruppe in α- beziehungsweise in 4′-Stellung enthalten, Ampelopsidin wahrscheinlich in 3′.

Dimethyläther sind das Oenidin und Malvidin. Mono- und Dimethyläther kommen in Weinarten vor. Oenidin ist die Farbstoffkomponente des Weinfarbstoffs Oenin, kommt auch frei vor. Die CH_3-Gruppen stehen in α, 3′ oder 3′, 4′. Das sehr ähnliche Malvidin des Malvins hat seine Methylgruppen in 3, 3′ oder in 1, 3′. (Die Bezeichnungen für die Stellung der Substituenten sind die gleichen wie für die Flavonderivate; s. Formel des Flavons S. 211).

Farbstoffe des Blauholzes und Rotholzes.

Im Blauholz von Hämatoxylon campechianum und im Rotholz (Brasilienholz, Fernambukholz) von Caesalpiniaarten sind, wahrscheinlich in Form von Glukosiden, die beiden nahe verwandten Leukoverbindungen von Farbstoffen enthalten:

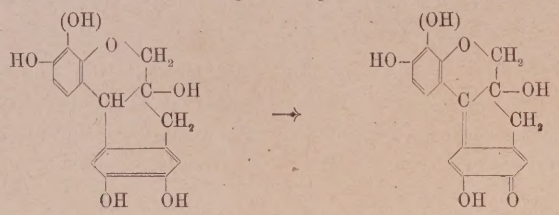
Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, im Blauholz, Brasilin[1], $C_{16}H_{14}O_5$, im Rotholz. Das Hämatoxylin ist ein Oxybrasilin, enthält um eine Hydroxylgruppe mehr; es leitet sich vom Pyrogallol ab, das Brasilin vom Resorcin (Kalischmelze). Die Stammpflanzen sind nahe verwandt (Caesalpinaceen). Die ungefärbten Verbindungen gehen sehr leicht durch Oxydation in die eigentlichen Farbstoffe über, das Hämatein, $C_{16}H_{12}O_6$, und das Brasilein, $C_{16}H_{12}O_5$.

Hämatoxylin bildet weiße säulenförmige Kristalle von sehr süßem Geschmack. Hämatein entsteht schon beim Einleiten von Luft in eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung. Hämatein bildet braunrote, kleine Kristalle mit grünem Metallglanz. In Wasser wenig löslich mit roter Farbe. Blauholz wird in der Färberei, besonders für Schwarz, noch in ausgedehntestem Maße verwendet (Blauholzextrakt).

Brasilin bildet weiße seidenglänzende Nadeln, Brasilein braunrote Tafeln mit grauem Metallglanz. Löst sich sehr wenig in Wasser (hellrosa). Wird nur noch wenig angewandt.

Die Konstitution der Farbstoffe ist nicht ganz aufgeklärt. Der Zusammenhang mit den Flavonderivaten ergibt sich aus dem Abbau des Brasilins zum Fisetol[2], das auch aus Fisetin gewonnen wurde (Feuerstein und Kostanecki).

Die größte Wahrscheinlichkeit unter den vielen aufgestellten Konstitutionsformeln haben die folgenden [dem Brasilin fehlt das (OH)]:

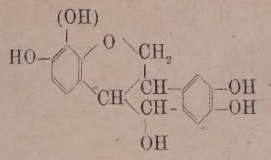


Hämatoxylin und Hämatein

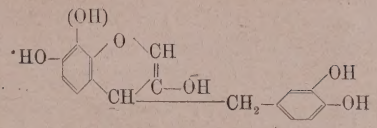
nach Pfeiffer (1904), Perkin und Robinson (1909).

1) Synthetische Versuche s. P. Pfeiffer u. Grimmer, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 911 (1917).

2) In Form des Fisetoldimethyläthers. Fisetol, ω-Oxyresacetophenon, 2,4-$(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$, ist selbst noch nicht dargestellt worden. S. a. Tambor und Du Bois, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 748 (1918). — A. Sonn, ebd. **52**. 923 (1919).



Hämatoxylin nach Kostanecki u. Lampe 1902



Tetraoxyrufenol-Formel nach Kostanecki u. Feuerstein 1899.

Heterocyklische Verbindungen mit Stickstoffatomen als Ringglieder.

Literatur[1]:

E. Winterstein u. G. Trier, Die Alkaloide. 1910.

A. Pictet u. R. Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. 2. Aufl. 1900.

Unter der Bezeichnung Alkaloide faßte man eine Gruppe von Pflanzenstoffen zusammen, die sich infolge ihres Stickstoffgehalts und der mit diesem zusammenhängenden basischen Eigenschaften in ihren chemischen Merkmalen dem Ammoniak und den nichtflüchtigen Alkalien ähnlich verhielten. Der Entdeckung und Beschreibung des Morphins (1817) waren in rascher Folge weitere Entdeckungen der wirksamen Pflanzenbasen wichtiger Heilpflanzen gefolgt. Die Alkaloide erregten in vielfacher Hinsicht das Interesse, nicht zuletzt auch jenes der wissenschaftlichen Chemiker, die in diesen Substanzen Stoffe von eigenartigstem chemischem Bau antrafen.

Da sich die zuerst in ihrem konstitutiven Bau erforschten Alkaloide als Derivate des Pyridins erwiesen, wollte man einige Zeit, anfangs der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts, einem Vorschlage Königs folgend, die Alkaloide als Pyridinverbindungen den aromatischen Verbindungen gegenüberstellen. Diese Definition blieb längere Zeit im Schwange, wiewohl immer mehr Ausnahmen bekannt wurden. Heute sehen wir, daß diese Anschauung in der Hauptsache dadurch zustande kam, daß es begreiflicherweise gerade die einfachsten Pflanzenbasen waren, die zuerst erforscht wurden und welche sich als Derivate dieser verhältnismäßig einfach gebauten Stammsubstanz erwiesen.

Der Begriff der Alkaloide wurde später immer schwieriger chemisch zu definieren. Neben dem Pyridin fand man besonders oft dessen aromatische Begleiter im Steinkohlenteer, Chinolin und Isochinolin, als Stammkörper von Pflanzenbasen. Sehr zahlreiche Verbindungen erwiesen sich aber auch als Abkömmlinge des stickstoffhaltigen Fünfrings, des Pyrrols oder seines Benzolring-Kondensats, des Indols. Bei den kompliziertesten Alkaloiden, deren Aufklärung erst teilweise und nur bei den pharmazeutisch wichtigsten Vertretern gelungen ist, fand man bis dahin

1) Die Alkaloidchemie in den Jahren 1912—1918, s. G. Trier, Chem.-Zeitung **1919**, S. 146. 158. 173. 189.

ganz unbekannte, merkwürdige Ringkombinationen und mußte sich auf weitere unvorhergesehene Konstitutionstypen gefaßt machen. Die Methode der erschöpfenden Methylierung nach A. W. Hofmann gestattete auch bei solchen Pflanzenbasen, deren Konstitution noch wenig durchsichtig schien, doch die Konstatierung des Vorhandenseins mehr oder weniger in kombinierten Ringsystemen verstrickter Stickstoffatome.

Auf der anderen Seite wurden mehrere Alkaloide bekannt, d. h. Pflanzenbasen mit ausgesprochener physiologischer Wirkung und Spezifität des Auftretens, die überhaupt nicht den heterocyklischen Verbindungen angereiht werden konnten. Auch bezüglich der basischen Eigenschaften, deretwegen diese Verbindungen als Alkaloide bezeichnet wurden, konnte man alle Zwischenstufen von stark alkalisch reagierenden Stoffen bis zu ausgesprochenen Säuren konstatieren.

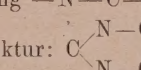
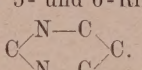
Eine Klärung des Alkaloidbegriffs ist erfolgt, seitdem der Ausbau der Eiweißchemie und der Chemie der stickstoffhaltigen Konstituenten des Plasmas überhaupt, erkennen ließ, daß gesetzmäßige Beziehungen zwischen diesen allgemein verbreiteten Bestandteilen der lebenden Substanz und den mehr oder weniger häufig und dann entsprechend weniger oder mehr eigenartig gebauten Spezialstoffen bestehen. Eine Subsummierung aller dieser Verbindungen unter einen Begriff erscheint dann begreiflicherweise unmöglich, da schon die Muttersubstanzen chemisch verschiedenen Verbindungsklassen angehören und nun die verschiedenen und verschieden weit gehenden Veränderungen recht ungleiche Typen entstehen lassen.

Unter Alkaloiden im engeren Sinne wird man nur die mehr oder weniger streng spezifischen, nur auf einzelne Pflanzen oder nahe verwandte Gattungen beschränkten Verbindungen verstehen, deren eigenartiger Bau in der Regel auch mit einer eigenartigen physiologischen Wirkung einhergeht. Die übrigen Pflanzenbasen wird man entweder den „Bausteinen", d. h. Spaltungsprodukten von protoplasmatischen Substanzen zurechnen oder den verbreiteten, einfacher gebauten Stickstoffverbindungen, die man in Analogie mit dem jetzt eingeführten, aber nicht zureichenden Namen „proteinogene Amine", als „plasmogene Amine" bezeichnen könnte.

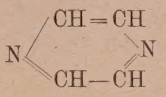
Unter den heterocyklischen Verbindungen finden wir neben der Großzahl der spezifischen, hochmolekularen Pflanzenbasen oder Alkaloide auch „Bausteine" sowohl, wie plasmogene Amine. Da man unter den plasmatischen Substanzen bisher weder den Pyridinring, noch kondensierte Pyridinringe gefunden hat, wohl aber im Eiweißmolekül wie in jenem des Chlorophylls der Fünfring des Pyrrols auftritt, sind die plasmogenen wie alkaloidischen Pyrrolderivate von besonderem Interesse.

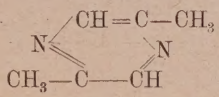
Wir teilen die heterocyklischen Pflanzenstoffe ein in die Derivate des Pyrrols und Indols, des Pyridins, Chinolins, Isochinolins und in die

cyklischen Harnstoffderivate. Nur in der letztgenannten Gruppe finden wir Ringe mit mehreren Stickstoffatomen; sonst sind solche Pflanzenstoffe kaum bekannt, da nur in noch ungenügend erforschten Alkaloiden Ringe mit mehreren Stickstoffatomen angenommen werden. Bei den wohlbekannten Alkaloiden mit mehreren Stickstoffatomen gehören diese verschiedenen Ringsystemen an, wie in den Chinabasen, Chinin und Cinchonin, dem Nicotin; oder die Stickstoffatome gehören teilweise Seitenketten an, wie wir es für Physostigmin, Galegin annehmen.

Verbindungen mit benachbarten Stickstoffatomen, wie man sie von den Azo- und Hydrazoverbindungen kennt, sind bisher in natürlichen Substanzen nicht nachgewiesen worden. Es ist auch noch unsicher, ob solche benachbarte Stickstoffatome in Ringsystemen vorkommen, da eine diesbezügliche Annahme für das Cytisin (s. d.) noch zur Diskussion steht. Die cyklischen Harnstoffderivate zeigen ausnahmslos die Stickstoffatome in der Harnstoffstellung —N—C—N; die 5- und 6-Ringe dieser Gruppe haben daher die Struktur:  oder  .

Sechsringe mit paraständigen Stickstoffatomen findet man bei den Pyrazinen, welche insofern hier erwähnt sein mögen, als sie als Nebenprodukte der alkoholischen Gärung genannt wurden.[1] Es handelt sich um das Pyrazin (Aldin), $C_4H_4N_2$, F. 47°, Prismen, und das 2,5-Dimethylpyrazin (Ketin), $C_6H_8N_2$, Kp. 155°, F. 15°.





Außer den heterocyklischen 5- und 6-Ringen findet man auch bei einigen Pflanzenbasen Ringsysteme, die dadurch höhergliedrig erscheinen, daß die Ringe in eigenartiger Weise sich kombinieren. Die bekanntesten Beispiele dieser Art bilden die Tropinderivate, die tatsächlich zu Verbindungen mit 7-Ringen abgebaut werden konnten, ferner das Pseudopelletierin, das zum 8-Ring führte. Da aber diese Verbindungen gleichzeitig Pyrrol- bzw. Pyridinderivate sind, lassen sie sich diesen unterordnen. Ebenso empfiehlt es sich bis zur endgültigen Aufklärung der letzten Unsicherheiten in der Konstitution der Alkaloide der Morphingruppe, die Gesamtheit der Opiumalkaloide, ferner die Alkaloide der Corydalis- und Berberingruppe den Isochinolinderivaten zuzuzählen. Bei diesen letztgenannten Gruppen ist man bereits zur Aufhellung eigenartiger Kombinationen von aromatischen und heterocyklischen Ringen gelangt; insbesondere ist hier das Auftreten des sonst im Pflanzenreich selten nachgewiesenen Phenanthrenskeletts bemerkenswert. Andere Ringkom-

1) Stöhr, Journ. prakt. Chem. **54**. 481 (1897). — Bamberger und Einhorn, Ber. d. d. Chem. Ges. **30**. 224 (1897).

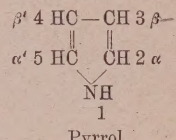
binationen sind zu unsicher festgestellt, um hier besprochen werden zu können. Es ist aber nicht zu bezweifeln, daß die nähere Erforschung vieler Alkaloide noch eigentümliche Ringkombinationen erschließen wird. Dies gilt z. B. für die Gruppe der Harmalaalkaloide, des Cytisins, des Strychnins u. a. Von solchen Alkaloiden werden hier nur jene beschrieben, die wie Cytisin, Strychnin sich sicher auf eine der oben genannten Stammsubstanzen zurückführen lassen oder die ihre Verwandtschaft zu den früher genannten Gruppen durch gemeinsames Vorkommen, ähnliche Reaktionen, ähnliche Zusammensetzung offenbaren. Wo derartige Hinweise fehlen, werden die betreffenden Verbindungen erst unter den Verbindungen mit unbekannter Stammsubstanz beschrieben werden. Diese sind ausschließlich Alkaloide im oben definierten Sinne, da die heterocyklischen „Bausteine" und die verbreiteten einfacheren Pflanzenbasen insgesamt in ihrer Konstitution aufgeklärt sind.

Pyrrolderivate.

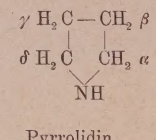
Literatur:

J. Schmidt, Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate. 1904.
G. L. Ciamician, Il pirrolo ed i suoi derivati. 1888. Ber. d. d. chem. Ges. **37**. 4200 (1904).

Das Pyrrol, C_4H_5N, von Runge 1834 im Steinkohlenteer entdeckt, findet sich zwar nicht selbst,[1] aber in einer ganzen Anzahl einfacher, wie auch komplizierter gebauter Derivate in den Pflanzen. Die meisten leiten sich nicht vom Pyrrol direkt, sondern von seinem Tetrahydroprodukt, dem Pyrrolidin ab.



Pyrrol



Pyrrolidin

Vom Pyrrol leiten sich isomere Monosubstitutionsprodukte, α und β, ab. Auch das Wasserstoffatom der NH-Gruppe ist vertretbar; so bilden die Pyrrole N-Alkylverbindungen, aber auch durch Wasser leicht spaltbare Metallverbindungen wie Pyrrolkalium C_4H_4NK. Die Analogie zwischen Furan und Pyrrol zeigt sich darin, daß ersteres bei der trockenen Destillation der Schleimsäure, das Pyrrol bei der Destillation von schleimsaurem Ammonium gebildet wird.

Beim energischen reduktiven Abbau von Chlorophyll, welches vier Pyrrolkerne im farbigen Anteil des Moleküls enthält, werden einfache, an den C-Atomen alkylierte Pyrrolbasen erhalten (s. bei Chlorophyll). Die Basen wurden zuerst aus dem Hämin des Blutes gewonnen, daher

1) Ein Vorkommen von Pyrrol wird für das ätherische Öl von Citrus bigaradia angegeben (Semmler, Die ätherischen Öle **4**. 375 [1907]. — Im Pomeranzenöl sollen nach E. und H. Erdmann (Ber. d. d. chem. Ges. **32**. 1217 [1899]) N-Alkylpyrrole auftreten.

als Hämopyrrole bezeichnet: Hämopyrrol (Isohämopyrrol) u. Kryptopyrrol, $C_8H_{15}N$, Phyllopyrrol, $C_9H_{15}N$.

Dem Hämopyrrol ähnlich zusammengesetzt ist eine flüchtige Base, die Leprince[1] in der Mistel (Viscum album) auffand. Ihre Formel ist $C_8H_{11}N$; sie riecht nicotinähnlich und gibt bei der Zinkstaubdestillation Pyrroldämpfe.

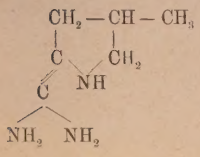
Flüchtige Pyrrolbasen kommen nach Pictet und Court[2] sehr verbreitet vor; sie fanden solche in Mohrrübensamen, Petersilie, Cocablättern. Ein N-Methylpyrrolin, C_5H_9N, fanden die gleichen Autoren im Rohnicotin, ein C-Methylpyrrolin(?) im schwarzen Pfeffer. Pictet bezeichnet diese einfach konstituierten Basen als „Protoalkaloide".

Pyrrolidin, C_4H_9N, im Rohnicotin und in Mohrrübenblättern (Pictet und Court). Stark basische Flüssigkeit von unangenehmem, ammoniakalischem Geruch. Kp. 86°.

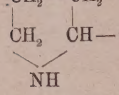
Ciamician und Ravenna konnten die Angaben von Pictet und Court nicht bestätigen. Sie fanden weder in frischen Tabakspflanzen noch in Tabakslaugen einfache Pyrrolidinbasen unter den flüchtigen Bestandteilen, wohl aber Isoamylamin. Auch in anderen frischen Pflanzen fanden sie diese Protoalkaloide nicht.[3]

Verhältnismäßig einfach gebaute Abkömmlinge des N-Methylpyrrolidins, $C_4H_8 \cdot NCH_3$, findet man unter den Nebenbasen des Cocains, die sogenannten Hygrine. Die am besten untersuchte unter diesen flüchtigen Basen ist das Hygrin[4], $C_8H_{15}NO$, $CH_3N \cdot C_4H_7 - CH_2 - CO - CH_3$ mit α-ständiger Seitenkette. Stark basische, giftige Flüssigkeit. Linksdrehend. In den Cuskoblättern ist daneben das Cuskhygrin, $C_{13}H_{24}N_2O$, gefunden worden, ein schwach riechendes Öl, dem man die Konstitution eines symmetrisch gebauten Ketons zugesprochen hat, $CH_3N \cdot C_4H_7 - CH_2 - CO - CH_2 - C_4H_7 \cdot NCH_3$ (Seitenkette in α-Stellung).

Galegin[5], $C_6H_{13}N_3$, aus den Samen von Galega officinalis. Einsäuerige, optisch inaktive Base; F. 60—65°. Kristallisiert in hygroskopischen Nadeln, die aus der Luft CO_2 anziehen. Mit Alkali erhitzt, wird es in Harnstoff und Methyl-3-pyrrolidin zerlegt. Ungesättigt, giftig. Die Konstitution ist nicht sicher, die angegebene Formel aber wahrscheinlich, jedenfalls der Formulierung als N-Harnstoffderivat (Guanidinderivat) vorzuziehen.



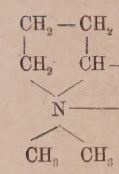
1) Leprince, Compt. rend. de l'Acad. **145**. 940 (1907).
2) Pictet und Court, Ber. d. d. chem. Ges. **40**. 3771 (1907).
3) Ciamician, Die Naturwissenschaften 1914, S. 185.
4) Synthese von K. Hess, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 1313, 4104 (1913).
5) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. **158**. 1182, 1426 (1914). — **159**. 108 (1914).



α-Prolin, α-Pyrrolidincarbonsäure, $C_5H_9NO_2$, von E. Fischer bei der Hydrolyse von Casein aufgefunden, von Willstätter gleichzeitig (1901) synthetisch dargestellt. Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe. Im freien Zustand bisher selten nachgewiesen (Keimpflanzen von Lupinus albus, Cortinellus shiitake). In den Eiweißstoffen scheint es nie zu fehlen. Die Samenglobuline enthalten meist 3—5%; die Gliadine sind sehr prolinreich; aus Weizengliadin wurden über 13% Prolin erhalten, aus Hordein der Gerste 13,7%. Auch im Eiweiß von Pilzen (Boletus 2%) und von Bakterien tritt es auf. Es kann sowohl bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe mit Säuren wie mit Alkalien gewonnen werden und ist, wie nunmehr festgestellt, ein primäres Spaltungsprodukt. Flache, hygroskopische Nadeln. F. 206—209°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmeckt süß. Linksdrehend.

Oxyprolin, γ-Oxypyrrolidin-α-carbonsäure[1], $C_5H_9NO_3$. Produkt der Eiweißhydrolyse. Wahrscheinlich wie das vorige von allgemeinster Verbreitung, bisher aber selten isoliert. Im Edestin der Hanfsamen in einer Ausbeute von 2% gewonnen. In tierischen Proteinen öfter nachgewiesen (Leim, Casein). Entdeckt von E. Fischer 1902. Kristallisiert in großen, rhombischen Tafeln. Sckmeckt sehr süß. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Linksdrehend.

Am Stickstoff methylierte Derivate des Prolins und Oxyprolins treten in verschiedenen Pflanzen frei auf. Bisher sind nachgewiesen Stachydrin, Betonicin, Turicin. Sie gehören zu den im Pflanzenreich sehr verbreiteten Betainen. Ein Monomethylprolin ist die Hygrinsäure. Sie ist natürlich noch nicht nachgewiesen, ist aber von Interesse, da sie einerseits als Oxydationsprodukt von Hygrin und Cuskhygrin die Brücke von diesen Cocabasen zu den Eiweißspaltungsprodukten bildet, andererseits diese mit den vollkommen am Stickstoff methylierten Betainen verbindet.



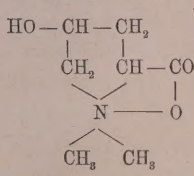
Stachydrin[2], Prolinbetain, $C_7H_{13}NO_2 + H_2O$. Entdeckt in den Knollen von Stachys tuberifera (A. v. Planta u. E. Schulze 1890). In den Blättern von Citrus aurantium, in Zitronenschalen, Galeopsis grandiflora, Betonica officinalis. Im dalmatinischen Insektenpulver, das sind die gepulverten Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium, wurde früher ein kompliziertes Alkaloid Chrysanthemin beschrieben. Diese Verbindung ist nicht einheitlich und enthält Stachydrin neben Cholin.[3] In Chrysanthemum sinense. Im Alfalfaheu (Steenbock 1918).

1) Leuchs u. Brewster, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 986 (1913).

2) E. Schulze u. Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. **59**. 233 (1909). — **67**. 81 (1910). — **76**. 258. **79**. 235 (1912).

3) Yoshimura u. Trier, ebenda **77**. 290 (1912).

Farblose Kristalle, schmeckt unangenehm süßlich. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. F. 235°. Physiologisch ohne Wirkung. Ist sowohl in inaktiver als auch in linksdrehender Form nachgewiesen worden.



Betonicin[1], γ-Oxystachydrin, γ-Oxyprolinbetain, $C_7H_{13}NO_3$. In Betonica officinalis, Stachys silvatica. Vierseitige, nicht hygroskopische Pyramiden aus Alkohol. In Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Süß. Linksdrehend. F. 243°.

Turicin[1], $C_7H_{13}NO_3 + H_2O$, neben Betonicin in Betonica officinalis und Stachys silvatica. Stereoisomer mit Betonicin. Beide sind Betaine des γ-Oxyprolins und lassen sich aus diesem durch Methylierung gewinnen. Durchsichtige, luftbeständige Kristalle. In Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. F. 249°. Süß. Rechtsdrehend. Unwirksam.

Der stickstoffhaltige Grundstock des Chlorophyllmoleküls, auch als Phytochrominkern bezeichnet, ist ein kompliziertes Pyrrolderivat, aus vier Pyrrolkernen bestehend, die durch Kohlenstoffbrücken miteinander verbunden sind und Seitenketten tragen.

Hier sollen nur jene Derivate des Chlorophylls beschrieben werden, die durch vollständige Hydrolyse durch Säuren und Alkalien gebildet werden, wobei die beiden Alkohole Phytol und Methylalkohol abgetrennt werden. Je nachdem man zuerst mit Säuren oder mit Alkalien behandelt, gelangt man zu verschiedenen Zwischenprodukten. Als Endprodukte der Hydrolyse erscheinen aber in beiden Fällen die gleichen Verbindungen. Die Chlorophyllkomponente a liefert die in indifferenten Lösungsmitteln olivgrünen Phytochlorine[2], die Komponente b die roten Phytorhodine. Willstätter und seine Mitarbeiter erhielten im ganzen sieben Phytochlorine, die als Phytochlorin a bis g bezeichnet wurden, und zehn Phytorhodine, a bis k. Durch geeignete Vorbehandlung des Pflanzenmaterials, schnellere Extraktion und sorgfältigere Behandlung der Extrakte, gelang es schließlich, aus der Komponente a stets ein einziges Phytochlorin (e), aus der Komponente b ein einziges Rhodin (g) zu gewinnen.

Phytochlorin e, $C_{34}H_{34}N_4O_5$, schwarzglänzende, rechteckige Täfelchen. Als Hydrat, $C_{34}H_{36}N_4O_6$, in derben Kristallblättern mit mattem violettem Glanz. Die erste Form deutet Willstätter als das Lactam (s. S. 79) einer Tricarbonsäure, die zweite als Lactamhydrat:

$(C_{31}H_{32}N_4)\cdot(CO)\cdot(COOH)_2$ und $(C_{31}H_{32}N_4)\cdot C(OH)_2\cdot(COOH)_2$.

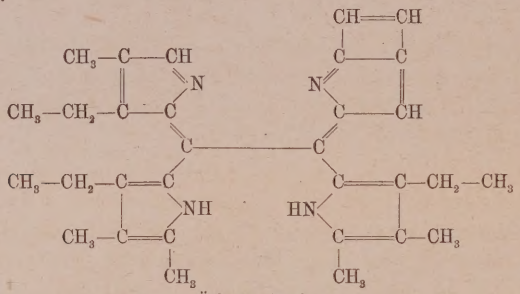
Beide Modifikationen unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigen-

1) Küng u. Trier, ebenda **85**. 209 (1913). — Küng, ebenda **85**. 217 (1913).
2) Willstätter u. Mieg, Annal. d. Chem. **350**. 1 (1906).

schaften (Löslichkeit). Es sind schwache Säuren, gleichzeitig auch schwache Basen.

Phytorhodin g, $C_{34}H_{34}N_4O_7$, $[(C_{30}H_{31}N_4)\cdot(CO)\cdot(COOH)_3]$ oder $[(C_{30}H_{30}N_4)\cdot(CO)C(OH)_2\cdot(COOH)_2]$. Kristallisiert aus Äther in großen, sechsseitigen Prismen von dunkelroter, fast schwarzer Farbe und metallischem Glanz. Schwache Säure. Bildet wie das vorige Trimethylester und tertiäre Alkalisalze.

Durch fortgesetzte Decarboxylierung von Chlorophyllderivaten gelangten Willstätter und Fischer[1] zu der sauerstofffreien Stammsubstanz des Chlorophyllkerns, dem Ätioporphyrin, $C_{31}H_{36}N_4$. Die gleiche Verbindung erhielten sie beim Abbau des Hämins, der Farbstoffkomponente des Hämoglobins. Dem Ätioporphyrin gibt Willstätter die folgende Strukturformel, in welcher mehrere Einzelheiten noch willkürlich sind:



Ätioporphyrin

Indolderivate.

Indol, C_8H_7N (Baeyer 1868). Ist ein sekundäres Produkt des Eiweißabbaues. Entsteht bei der alkalischen Zersetzung des Tryptophans, des Hypaphorins und der Eiweißstoffe, bei der Fäulnis tryptophanhaltiger Eiweißkörper und im Stoffwechsel vieler Bakterien auf eiweißhaltigem Substrat. In pflanzlichen Blütenölen ziemlich verbreitet. In Jasminblüten, vielleicht erst während der Enfleurage; neben Anthranilsäureester im Öl der Blüten von Robinia pseudacacia und Cheiranthus cheiri. Sehr viele Citrusarten hauchen Indol mit anderen Blütenriechstoffen aus. Weiter nachgewiesen bei Hevea brasiliensis, Randia formosa, Coffea liberica, Visnea mocanera u. a. Glänzende, farblose Blättchen. F. 52°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln. Schwache Base. Besitzt fäkalartigen Geruch. In großer Verdünnung ist der Geruch nicht unangenehm. Das Indol wird als Zusatz zu Parfüms benützt und künstlich dargestellt.

1) Willstätter u. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 87. 423 (1913).

Skatol, C_9H_9N, β-Methylindol, ist wie die folgenden Verbindungen ebenfalls ein Abbau- und Fäulnisprodukt der Eiweißstoffe, bzw. des Tryptophans. Aufgefunden im Stammholz von Celtis reticulosa, im Holz von Nectandra spec. Blättchen von äußerst unangenehmem, fäkalartigem Geruch. F. 95°. In Wasser viel schwerer löslich als Indol.

Skatolcarbonsäure, Indolessigsäure (β), $C_{10}H_9NO_2$, $[C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot COOH]$, als Stoffwechselprodukt höherer Pflanzen noch nicht sicher nachgewiesen. Vielleicht neben Skatol im Holz von Celtis reticulosa. Blättchen. F. 165°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, wird unter CO_2-Verlust Skatol gebildet. In heißem Wasser mit saurer Reaktion löslich.

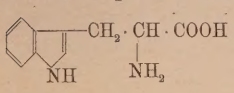
Skatolessigsäure, Indolpropionsäure (β), $C_{11}H_{11}NO_2$, aus Eiweiß durch bakteriellen Abbau; nicht bei höheren Pflanzen beobachtet. Glänzende Prismen oder Täfelchen. F. 134°.

Tryptophol[1], $C_{10}H_{11}NO$, $[C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH]$, ist der dem Tryptophan entsprechende Gärungsalkohol. Kann in einer Ausbeute bis zu 80 % erhalten werden, wenn man Hefen auf Tryptophan bei Zusatz von Zucker und Salzen wachsen läßt. Tafelförmige, monokline Kristalle. F. 59°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln.

β-Indoläthylamin, $C_{10}H_{12}N_2$, $[C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2]$, entsteht aus Tryptophan mittels des Bacillus aminophilus intestinalis[2], wurde einmal auch von Laidlaw[3] erhalten durch Fäulnis von Tryptophan. Farblose Nadeln. F. 145°.

l-Indolmilchsäure[4], $C_{11}H_{11}NO_3$, $[C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH]$, aus Tryptophan durch Einwirkung von Oidium lactis bei Gegenwart von Zucker und Salzen. Kristalle. F. 99°. Schwach linksdrehend.

Tryptophan, β-Indol-α-aminopropionsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_2$, ist erst durch Hopkins und Cole (1901) isoliert worden; durch seine Farbenreaktionen sowie Fäulnisprodukte ist der Indolkomplex in den Eiweißkörpern aber längst nachgewiesen (Proteinchromogen). Durch seine Farbenreaktion ist es qualitativ in fast allen daraufhin untersuchten Proteinen nachgewiesen worden. Es fehlt im Zein des Mais. Im Weizengliadin zu ca. 1%. Isoliert wird es selten, da es bei der gebräuchlichen Eiweißhydrolyse durch Säuren zerstört wird. Tryptophan (oder doch ihm nahestehende Derivate, die die gleichen Farbenreaktionen geben)

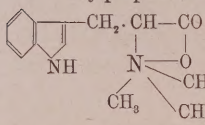


1) F. Ehrlich, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 883 (1912).
2) A. Berthelot u. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. **154**. 1826 (1912).
3) Laidlaw, Biochem. Journ. **6**. 141.
4) F. Ehrlich u. Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 888 (1911).

ist auch frei in Keimpflanzen von Lupinus albus und Vicia sativa, ferner in den Samenhülsen von Pisum sativum ermittelt worden. E. O. v. Lippmann (1916) fand es in bleichen Rübenschößlingen. Nach einer colorimetrischen Bestimmungsmethode fand Herzfeld[1] folgende Tryptophanmengen:

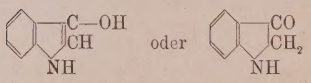
Conglutin aus gelben Lupinen .	0,06 %
Edestin aus Ölsamen	0,58 „
Globulin aus Kürbiskernen . .	0,61 „
Glutencasein aus Weizenkleber .	0,07 „
Legumin aus Erbsen	0,33 „
Vitellin aus Kürbis	0,30 „
Brot (mit 70 % Trockensubstanz)	0,03 „

Tryptophan bildet seidenglänzende Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. In wässeriger Lösung linksdrehend, in saurer oder alkalischer rechtsdrehend.

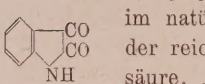


Hypaphorin[2], $C_{14}H_{18}N_2O_2$, das Betain des Tryptophans, in den Samen von Erythrina Hypaphorus. Im Wasser leicht löslich. F. 255°. Rechtsdrehend. Mit wässeriger Lauge erhitzt, wird es unter Bildung von Indol und Trimethylamin gespalten. Es ist wahrscheinlich im Pflanzenreich verbreitet. E. O. v. Lippmann (1916) fand es in Begleitung von Tryptophan in Rübenschößlingen.

Von größerem Interesse ist ferner das in Form von Glukosiden auftretende Oxyindol oder Indoxyl, da aus ihm leicht der technisch wichtigste aller Farbstoffe, der Indigo, entsteht.



Indoxyl, C_8H_7NO, Spaltungsprodukt des Indicans der Indigoferaarten und anderer Pflanzen. Tritt auch in anderen Indigo liefernden Glukosiden auf. Hellgelbe Kristalle. F. 85°. In Wasser ziemlich leicht mit gelber Fluorescenz löslich. Sehr unbeständig, verharzt leicht und geht in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff in Indigo über.



Isatin, $C_8H_5NO_2$, ist das Oxydationsprodukt des Indigos und wurde im natürlichen Indigo nachgewiesen, besonders in solchem, der reich an Indirubin ist. Es kann als Lactam der Isatinsäure, Aminobenzoylameisensäure, aufgefaßt werden. Gelbrote, monokline Prismen. F. 200°.

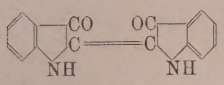
---

1) Herzfeld, Biochem. Zeitschr. **56**. 258 (1913).

2) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **7**. 29 (1890). — **25**. 54 (1898). — van Romburg, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **19**. 1250 (1911). — v. Romburg u. Barger, Journ. Chem. Soc. **99**. 2068 (1911).

Indirubin, Indigopurpurin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, isomer mit Indigo und begleitet denselben. Handelsindigo kann mehr als 10 % dieser Verbindung, die früher als Indigrot bezeichnet wurde, enthalten. Sie ist ein Kondensationsprodukt von Indoxyl und Isatin und kann aus diesen beim Behandeln mit Sodalösung erhalten werden.

Indigo, Indigotin, Indigblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ein seit Jahrtausenden aus der Indigopflanze gewonnener Farbstoff, kommt in dieser wie auch in anderen Indigo liefernden Pflanzen nicht als solcher vor, sondern in Form von Indoxylglukosiden. Indigo wird seit 1897 im größten Maßstab künstlich aus Steinkohlenteerkohlenwasserstoffen dargestellt. Näheres siehe Indican. Dunkelblaue Kristalle von kupferrotem Glanz. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sublimierbar. F. 390 – 392°. In alkalischer Lösung reduziert zu Indigweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welches an der Luft durch Oxydation wieder in den blauen Farbstoff zurückverwandelt wird.



In der Esére- oder Calabarbohne von Physostigma venenosum fanden Jobst und Hesse (1864) das ungemein giftige Physostigmin, welches neuerdings als Indolderivat erkannt worden ist. Von Nebenalkaloiden ist von Salway (1911) das Physovenin angegeben worden; Polonovski und Nitzberg[1] fanden neuerdings das Geneserin. Das Calabarin ist wahrscheinlich nur zersetztes Physostigmin.

Physostigmin (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Prismen, F. 105°. Reagiert alkalisch, linksdrehend. Konstitution ist nicht ganz aufgeklärt. Zinkstaubdestillation liefert N-Methyl- und α-Methylindol.[2] Mit verdünnter Lauge bei Luftabschluß entsteht unter Abspaltung von CO_2 und NH_2CH_3 Eserolin. Das Physostigmin ist daher offenbar das Urethan (s. S. 82) des Eserolins. Das Eserolin läßt sich durch erschöpfende Methylierung zum Physostigmol abbauen, einem N-Methyl-α-Methylindol mit einer Phenolgruppe unbekannter Stellung. Das Physovenin, $C_{14}H_{18}N_2O_3$, F. 123°, spaltet nur CO_2 leicht ab. Es kann als Zwischenglied zwischen Physostigmin und seinem Abbauprodukt Eserolin betrachtet werden. Es enthält an Stelle der $CH_3 \cdot NH$-Gruppe des ersteren die Hydroxylgruppe. Geneserin, $C_{15}H_{21}N_3O_3$, ist das Aminoxyd des Physostigmins: $(C_{12}H_{14}N)\begin{matrix} \diagup O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 \\ \diagdown N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$. Die beiden Alkaloide können daher ineinander leicht übergeführt werden.

1) Polonovski u. Nitzberg, Bull. Soc. Chim. (4) **17**. 235, 244, 290 (1915). — **19**. 27, 46 (1916). — Polonovski, ebd. **21**. 191 (1917). — **23**. 335, 356 (1918). — **25**. 129 (1918).

2) Salway, Journ. Chem. Soc. **101**. 978 (1912). — **103**. 351. 1988 (1913). — Strauss, Annal. d. Chem. **401**. 350 (1913). — **406**. 332 (1914).

Pyridinderivate.

Literatur: Calm-Buschka, Chemie des Pyridins. 1891.

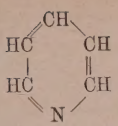
Das Pyridin ist von Anderson 1851 unter den Produkten der trockenen Destillation von Knochen im sogenannten Dippelschen Tieröl aufgefunden worden. Es wird jetzt hauptsächlich aus dem Steinkohlenteer dargestellt. Es entsteht bei der trockenen Destillation auch anderer stickstoffhaltiger Materialien, wie der Braunkohle, des Torfs. In unveränderten Naturstoffen ist es niemals, weder frei noch gebunden gefunden worden. Im Wasserdampfdestillat von geröstetem Kaffee sind 200—400 mg Pyridin pro kg Kaffee enthalten.[1] Nach V. Grafe[2] ist im Kaffeeöl ein Pyridinderivat enthalten, das den spezifischen Geruch des gerösteten Kaffees bedingen soll. Nach Fr. Kutscher[3] enthält der Kaffeeextrakt Methylpyridinammoniumhydroxyd. Die gleiche Verbindung ist auch im Menschenharn nach Kaffeegenuß sowie im Harn von Rauchern nachgewiesen worden. Dieser Befund ist offenbar so zu erklären, daß der Organismus das aufgenommene Pyridin zu der quaternären Ammoniumbase methyliert, wie dies für den Hund (His 1887, Cohn 1894) und andere Tiere (Abderhalden, de Coninck, Totani, Mayeda) sichergestellt wurde. Das Pyridin des Tabakrauchs entstammt offenbar der Zersetzung der Pyridinalkaloide (Nicotin) des Tabaks, das Methylpyridin des Kaffeeextrakts jener des Trigonellins.

Pyridinartige Verbindungen sind hie und da in pflanzlichen Produkten angegeben worden. Nach Kummert enthält das ätherische Öl der Blüten von Cheiranthus Cheiri neben anderen Stickstoffverbindungen (Indol, Anthranilsäuremethylester) pyridinähnliche. Man hatte auch unter den Eiweißspaltungsprodukten Pyridinderivate vermutet, doch ist dies bisher niemals bestätigt worden. Ebenso sind die Angaben über jene frei auftretenden pyridinähnlichen Basen vorläufig mit Reserve aufzunehmen. Auch das Methylpyridin (-ammoniumhydroxyd) ist bisher nicht im Pflanzenreich, dagegen in tierischen Extrakten (Krabben, Kutscher u. Ackermann 1907) nachgewiesen worden.

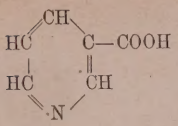
Wohlbekannte einfachste Pyridinderivate sind die Pflanzenstoffe Nicotinsäure und ihr Betain, das recht verbreitete Trigonellin. Diese beiden Verbindungen sind wieder im Tierkörper bisher nicht nachgewiesen worden. Künstlich zugeführte Nicotinsäure wird im Tierkörper ebenso wie Pyridin selbst methyliert und erscheint zum Teil als Trigonellin im Harn (Ackermann 1912).

Die von Körner 1869 zuerst vorgeschlagene und heute allgemein anerkannte Strukturformel des Pyridins läßt dieses als einen dem Benzol

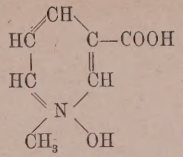
1) Bertrand u. Weisweiller, Bull. Scienc. Pharmac. **20**. 705 (1913).
2) V. Grafe, Monatsh. f. Chemie **33**. 1389 (1912).
3) Fr. Kutscher, Biochem. Arbeitsmethoden **3**. 880 (1910).



Pyridin



Nicotinsäure



Trigonellin

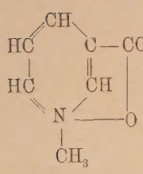
ähnlichen Körper erscheinen, der an Stelle einer der CH-Gruppen ein dreiwertiges Stickstoffatom im Ringe einschließt. Das Pyridin zeigt auch tatsächlich manche Analogie mit dem Benzol. Es ist gegen Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, auch gegen Halogene sehr beständig. Auch die Derivate sind in manchem ähnlich. Es ist auch schwer reduzierbar, allerdings leichter als Benzol. Bemerkenswerte Gegensätze ergeben sich aber aus den durch das Stickstoffatom bedingten basischen Eigenschaften der Pyridinabkömmlinge. Für die Naturprodukte treten diese um so mehr hervor, als die allermeisten derselben sich nicht vom Pyridin selbst, sondern vom hydrierten Pyridin oder Piperidin ableiten, das eine beträchtlich stärkere Base als Pyridin ist. Die beiden oben genannten Verbindungen bilden hier eine Ausnahme. Die Pyridin-β-carbonsäure (Nicotinsäure) ist sogar eine ziemlich starke Säure.

Vom Pyridin leiten sich bereits 3 Monosubstitutionsderivate ab, 6 Biderivate usw.

Wir besprechen zunächst die einkernigen Pyridin- (Piperidin-) Derivate; hierher gehören neben Nicotinsäure und Trigonellin noch das Piperidin selbst, sowie die Alkaloide der Arecanuß, des Schierlings und des Granatbaums.

Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$, $[C_5H_4N \cdot COOH]$, ist als Oxydationsprodukt des Nicotins und anderer Alkaloide längst bekannt. Suzuki und Mitarbeiter[1] fanden sie im rohen „Oryzanin“ der Reiskleie; sie hielten sie für ein Spaltungsprodukt des „Oryzanins“, fanden aber bald[2], daß sie frei vorkomme. C. Funk[3] konnte in seinen Untersuchungen über die „Vitamine“ das Vorkommen der Nicotinsäure in den Reisschalen bestätigen und das Auftreten in der Hefe wahrscheinlich machen. Nicotinsäure bildet Nadeln, F. 234°, in kaltem Wasser schwer löslich.

Trigonellin, $C_7H_7NO_2$, ein verbreitetes Betain, zuerst von Jahns (1885) in den Samen von Trigonella foenum graecum aufgefunden. Es ist das verbreitetste Pyridinderivat; so wurde es nachgewiesen: in den Samen, Samenhülsen und jungen Pflanzen der Erbse, Bohne, in Strophantussamen, Kaffeebohnen (ca. 2,5 g pro kg), Kartoffel (?), in den Knollen der Dahlie, in der Schwarzwurzel, bei Stachys tuberosus



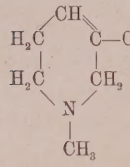
1) Suzuki, Shimamura u. Odake, Biochem. Zeitschr. **43**. 89 (1912).
2) Suzuki u. Matsunaga, Journ. Agric. Tokyo **5**. 59 (1913).
3) C. Funk, Journ. of Physiol. **46**. 173 (1913).

und St. silvatica, im Hanf. Farblose Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol. Enthält 1 Mol. Kristallwasser; wasserfrei (s. obige Betainformel) schmilzt es gegen 220° unter Zersetzung.

Das von Palladino (1893) im Kaffee angegebene Coffearin ist nach Gorter[1] mit Trigonellin identisch. Die Beweisführung Gorters ist allerdings nicht zwingend. C. Funk[2] hat im Zitronensaft, den er mit negativem Erfolg auf Beri-Beri-heilende Verbindungen untersuchte, eine Verbindung gefunden, die eventuell mit Piperidomethylessigsäurebetain identisch sein soll. Derartige Verbindungen sind bisher niemals in Pflanzen angetroffen worden und es würde dies im Widerspruch mit dem stehen, was man über die Betainbildung weiß Es handelte sich offenbar um unreines Stachydrin, das wir in Zitronen und anderen Citrusarten gefunden hatten.[3]

Für die Betelnuß von Areca catechu, die in Indien mit den Blättern des Betelpfeffers gekaut wird und in jenen Ländern zu den allgemeinsten Genußmitteln zählt, gab Jahns (1888—1891) die Basen an: Arecolin, Arecaidin, Guvacin und Arecain. Nach Emde[4] soll in den Mutterlaugen des Arecolins, das allein pharmazeutisch verwertet wird, ein Alkaloid Arecolidin auftreten. Die älteren Angaben Jahns sind jetzt durch neueste Arbeiten überholt, die zeigen, daß auch die Alkaloide der Betelnuß zueinander in einfachstem Verhältnisse stehen.

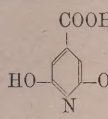
Arecaidin, $C_7H_{11}NO_2$, die Carbonsäure des Arecolins, ist wahrscheinlich erst bei der Gewinnung der Alkaloide durch Verseifung gebildet. Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, dessen Methylester, ist △ 3-Tetrahydro-N-Methylnicotinsäuremethylester, wie die Synthese von Wohl und Johnson[5] sicherstellte. Ölige, alkalische, optisch inaktive Flüssigkeit.



Der Verfasser[6] fand in den Arecanüssen kein Arecain; der dem Guvacin von Jahns entsprechenden Verbindung wies er die Konstitution einer Tetrahydronicotinsäure mit Doppelbindung am Stickstoff zu. Eine ganz geringe optische Aktivität wurde auf das Vorkommen von aktiven neben inaktiven Isomeren gedeutet. Das Arecain schien, als N-Methylverbindung des Guvacins, das diesem entsprechende Betain zu sein. Nach K. Hess u. Leibbrandt[7] wäre Guvacin aber Tetrahydro-γ-Picolinsäure. Das Guvacin

1) Gorter, Annal. d. Chem. **372**. 237 (1910).
2) C. Funk, Biochem. Journ. **7**. 81 (1913).
3) Yoshimura u. Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. **77**. 290 (1912).
4) Emde, Apoth.-Ztg. **30**. 240. (1915).
5) Wohl u. Johnson, Ber. d. d. chem. Ges. **40**. 4712 (1907).
6) Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. **85**. 372 (1913). — Über einfache Pflanzenbasen usw. S. 71 (1912).
7) K. Hess u. Leibbrandt, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 806 (1918). — K. Hess, ebd. **51**. 1004 (1918).

wurde in Form eines Methylesters (Guvacolin)* auch natürlich vorkommend konstatiert. K. Freudenberg[1] hat nun gezeigt, daß im Guvacin einfach das am Stickstoff noch unmethylierte Arecaidin vorliegt. Arecain wäre somit mit Arecaidin identisch und überhaupt zu streichen, Arecaidin und Guvacin wohl erst bei der Isolierung auftretende Verseifungsprodukte der eigentlichen Pflanzenbasen Arecolin und Guvacolin. Emdes Arecolidin, dem auch eine abweichende Konstitution zugesprochen wurde, wäre erst als natives Alkaloid zu überprüfen.[2]



Eine eigenartige Verbindung, die von der γ-Picolinsäure abzuleiten ist, ist die offenbar mit der Zitronensäure der Rüben genetisch verknüpfte Citracinsäure, die v. Lippmann (1893) in schlecht gelagerten Zuckerrüben fand.

Piperidin, Hexahydropyridin, $C_5H_{11}N$, wurde zuerst aus dem Piperin des Pfeffers gewonnen, in welchem es mit Piperinsäure verbunden ist. Soll in gebundener Form (Buchheim 1876) auch im Pfefferharz, in Radix pyrethri und Herba spilanthis auftreten. In freier Form ist es nicht sicher nachgewiesen, soll aber sowohl in Piper nigrum wie in Piper officinarum das Piperin begleiten. Nach Pictet und Court (1907) handelt es sich aber um ein C-Methylpyrrolin. Farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Kp. 105°. Starke Base, schwaches Gift.

Einfache und einander recht nahestehende Derivate des Piperidins sind die Alkaloide des gefleckten Schierlings und die der Pelletieringruppe angehörenden Alkaloide der Granatbaumrinde. In allen Teilen des gefleckten Schierlings (Conium maculatum), besonders in den Früchten findet man mehrere Alkaloide, darunter das zu etwa 1% auftretende Coniin, 1827 von Giesecke entdeckt, 1886 von Ladenburg als erstes künstlich gewonnenes Alkaloid erhalten. Die Begleitbasen sind: Methylconiin, γ-Conicein, Conhydrin und Pseudoconhydrin.

Coniin, $C_8H_{17}N$, α-Propylpiperidin; stark alkalisch reagierende, sehr giftige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp. 166°. Rechtsdrehend. Methylconiin, $C_9H_{19}N$, ist die N-Methylverbindung des Coniins. γ-Conicein, $C_8H_{15}N$, enthält eine Doppelbindung im Piperidinring. Die beiden Conhydrine, $C_8H_{17}NO$, sind isomere, kristallisierende und weniger giftige Basen. Die Konstitution des Conhydrins

1) K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 976. 1668 (1918). — E. Winterstein u. Weinhagen [Zeitschr. f. physiol. Chem. **104**. 48 (1918). — Arch. d. Pharm. **257**. 1 (1919)] haben die Konstitution des Guvacins als $\triangle 3$-Tetrahydronicotinsäure bestätigt. Außerdem haben sie eine isomere Verbindung gefunden, die möglicherweise ein Pyrrolderivat ist. Siehe auch K. Heß u. Leibbrandt, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 206 (1919).

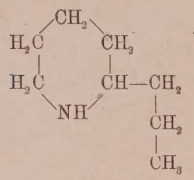
2) Es ist noch zu bemerken, daß die Untersuchungen von Jahns und des Verfassers sich auf die Gesamtheit der Arecabasen bezogen. Offenbar enthalten die Arecanüsse noch Nebenbasen, die bisher nicht genau charakterisiert und voneinander unterschieden wurden.

ist durch seine Umwandlung in Methylisopelletierin (s. unten) jetzt sichergestellt.

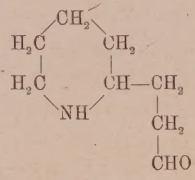
Die Alkaloide dieser Gruppe stehen an der Grenze zwischen den spezifischen und den verbreiteten Pflanzenbasen. Ihre verhältnismäßig einfache Konstitution läßt es verstehen, daß gleiche oder recht ähnliche Basen in verschiedenen Pflanzen auftreten können. Es wurde behauptet, daß das Coniin selbst in Sambucus niger (De Sanctis 1895) vorkommen soll. Im wilden Hopfen, in welchem es auch angegeben worden war, konnte Chapman (1914) nachweisbare Mengen nicht finden. Die Hundspetersilie (Aethusa cynapium) enthält ein dem Coniin ähnliches Alkaloid.

In der Granatbaumrinde von Punica granatum entdeckte Tanret 1877 mehrere Basen, die er nach dem französischen Chemiker und Alkaloidforscher Pelletier benannte. Seiner Konstitution nach war bisher nur das Pseudopelletierin oder N-Methylgranatonin erforscht. Es ist die einzige kristallisierende Verbindung dieser Gruppe. Es wurden noch 4 weitere ölige Basen beschrieben, die sich nunmehr nach den Untersuchungen von K. Hess[1] als den Coniinbasen naheverwandte monocyklische Piperidinabkömmlinge erwiesen, während Pseudopelletierin eine Verbindung mit kondensierten Piperidinringen darstellt.

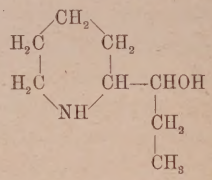
Pelletierin, Punicin, Granatonin, $C_8H_{15}NO$, ist der dem Coniin entsprechende Aldehyd. Es wurde als rechtsdrehend beschrieben. Außerdem gab Tanret ein inaktives Isomeres an. Nach K. Hess sollen



Coniin



Pelletierin

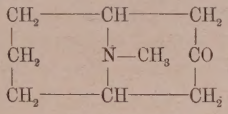


Conhydrin

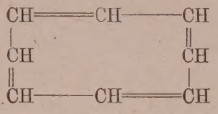
aber die Basen der Granatbaumrinde alle in inaktiver Form natürlich auftreten. Sie lassen sich aber in aktive Formen spalten. Das Methylpelletierin von Tanret und das Isomethylpelletierin von Piccinini (1899) sind stereoisomere Formen des jetzt als Methylisopelletierin bezeichneten nativen inaktiven Alkaloids. Pelletierin läßt sich zu Coniin reduzieren, Conhydrin geht durch Oxydation und nachträgliche Methylierung in Methylisopelletierin über, das ein aliphatisches Keton der folgenden Konstitution darstellt: $CH_3N \cdot C_5H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Auch die isomere Verbindung $CH_3N \cdot C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ soll nach Hess neben den anderen Basen auftreten, ferner das Isopelletierin, $HN \cdot C_5H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

1) K. Hess, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 368 (1917). — **52**. 964, 1004 (1919). — K. Hess u. A. Eichel, ebd. **50**. 380, 1192, 1386 (1917). — **51**. 741 (1918).

Pseudopelletierin, N-Methylgranatonin, $C_9H_{15}NO$, Prismen, F. 48°. Durch Abbau des Alkaloids kann man zum Cyklooctan und von diesem weiter zum theoretisch sehr interessanten Cyklooctatetraen gelangen, einer gelben Flüssigkeit, die trotz der Analogie des Baues sich doch ganz anders wie Benzol, nämlich wie eine olefinische ungesättigte Verbindung verhält (Willstätter u. Waser 1911).



Pseudopelletierin

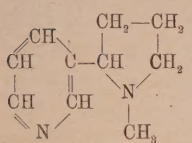


Cyklooctatetraen

Alkaloide, die gleichzeitig Pyrrol- (Pyrrolidin) und Pyridin- (Piperidin) Ringe enthalten. Wir haben zu unterscheiden die Gruppe des Nicotins und jene der Tropin- und Ecgoninabkömmlinge. Bei den ersteren sind die Ringe miteinander verbunden, in den letzteren miteinander kondensiert.

Alkaloide des Tabaks. Das Hauptalkaloid Nicotin ist 1828 von Posselt und Reimann entdeckt worden. Es galt lange als einzige Base des Tabaks. Gautier hatte allerdings 1892 sieben Nebenalkaloide angegeben, dieselben aber nicht charakterisiert. Pictet und Rotschy fanden 1901 das Nicotein, Nicotimin und Nicotellin. In einer neuen Untersuchung fand Noga[1] außer Nicotellin und Nicotein noch zwei weitere Basen, die er Isonicotein und Nicotoin nannte. Unter den nichtflüchtigen Basen ist Betain nachgewiesen (Deleano und Trier 1912).

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, an Äpfelsäure und Zitronensäure gebunden in den Blättern von Nicotiana tabacum zu 0,6—8%. Es ist auch angegeben worden für Cannabis indica; ferner soll es oder ein sehr ähnliches Alkaloid in Duboisia Hopwoodii auftreten (Rothera 1910).[2] Nicotin bildet eine farblose, in reinem Zustand wenig riechende Flüssigkeit; Kp. 247°; an der Luft wird es braun und entwickelt Tabakgeruch. Linksdrehend, sehr giftig. Die Konstitutionsformel ist 1893 von Pinner aufgestellt, von Pictet und Rotschy (1904) durch die vollständige Synthese bewiesen worden.



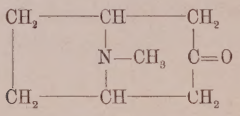
Nicotein, $C_{10}H_{12}N_2$, ist wie Nicotin zweisäuerig, bitertiär; farblose Flüssigkeit. Kp. 266°. Enthält eine Doppelbindung im Pyrrolidinring; das Isonicotein, $C_{10}H_{12}N_2$, unterscheidet sich wahrscheinlich nur durch den Ort der Doppelbindung im gleichen Ring. Nicotimin, $C_{10}H_{14}N_2$, isomer mit Nicotin, dürfte nach Pictet ein Pyridyl-Piperidin

1) Noga, Fachl. Mitteil. d. österr. Tabakregie 1914.

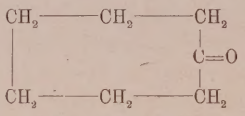
2) Petit (1878) hat Nicotin auch für Duboisia myoporoides angegeben. Alle diese Angaben sind unbestätigt.

sein, sekundär-tertiäre Base. Nicotellin, $C_{10}H_8N_2$, könnte ein Dipyridin sein. Nadeln, F. 148°. Nicotoin, $C_8H_{11}N$, leicht bewegliche Flüssigkeit von pyridinähnlichem Geruch.

Tropin, Tropanol, $C_8H_{15}NO$, ist der alkoholische Anteil (Alkamin) der esterartigen Alkaloide Atropin, Hyoscyamin, Atropamin, Belladonnin. In Datura scheint es auch frei aufzutreten. Es ist eine tertiäre Base, zugleich ein sekundärer Alkohol. Kristallisiert in Tafeln, F. 63°, Kp. 229°. Inaktiv. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, reagiert stark alkalisch. Die völlige Aufklärung der Konstitution und die Synthese verdankt man Willstätters Untersuchungen. Das Tropin erscheint nach diesen als Alkohol der Muttersubstanz Tropan, einem Cykloheptanderivate mit „Stickstoffbrücke" ($N \cdot CH_3$). Je nachdem welcher der beiden Ringe gesprengt wird, erhält man Pyrrolidin- oder Piperidinderivate als Spaltungsstücke. Auch Cykloheptanderivate sind beim Abbau erhalten worden, wie z. B. das Suberon, das der Korksäure entsprechende cyklische Keton:



Tropinon



Suberon (Cykloheptanon)

Das bei der Oxydation des Tropins auftretende Tropinon verdient unser Interesse wegen der naheliegenden genetischen Verwandtschaft zum Hygrin (s. S. 223).

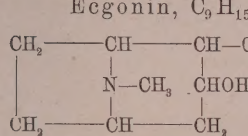
Pseudotropin, ψ-Tropin, $C_8H_{15}NO$, ist das Cis-trans-Isomere des obigen, unterscheidet sich von diesem also durch die Lage der Hydroxylgruppe zur Symmetrieebene Es ist ein Spaltungsprodukt der Cocabase Tropacocain. Die beiden Tropine lassen sich ineinander überführen. ψ-Tropin kristallisiert in Nadeln. F. 108°, Kp. 240°. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Tropin ist es mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Vielleicht kommen noch andere isomere Tropine natürlich vor, denn die Spaltbasen gewisser Solanaceenalkaloide sind noch ungenügend bekannt, wie diese Alkaloide selbst (Mandragorin, Pseudohyoscyamin) Nach Carr und Reynolds (1912) dürfte das Norhyoscyamin der Solanaceen mit dem ψ-Hyoscyamin von Merck identisch sein; sein Spaltungsprodukt, das Nortropin oder Tropigenin, $C_7H_{13}NO$, ist das unmethylierte Tropin und kann aus dem Tropin durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung erhalten werden Nadeln. F. 161°.

Scopolin, $C_8H_{13}NO_2$, das Spaltungsprodukt des Scopolamins, ist wahrscheinlich identisch mit dem Oscin aus Hyoscin. Sein Hydroprodukt ist ein Dioxytropan. Im Scopolin selbst ist eines der Sauerstoffatome

ätherartig gebunden.[1] Das Teloidin, $C_8H_{15}NO_3$, bei der Hydrolyse von Meteloidin auftretend, ist nicht näher erforscht.

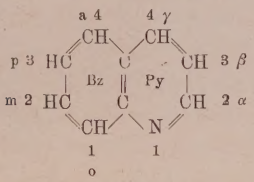
Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$, Tropincarbonsäure, eine Alkamincarbonsäure, entsteht bei der Hydrolyse von Cocain und den dasselbe begleitenden Alkaloiden. Weiße Prismen mit 1 Mol. H_2O. F. 198°. Linksdrehend.



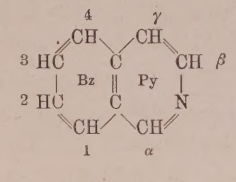
Hier wäre das Dioscorin, $C_{13}H_{19}NO_2$, aus dem javanischen „Gadoeng", das sind die Knollen von Dioscorea hirsuta, einzureihen, falls sich die von Gorter[2] vorgeschlagene Konstitutionsformel bestätigt. Gelbgrüne Kristalle. F. 43°. Starke Base, bitter, Krampfgift.

Chinolinderivate.

Das Chinolin, C_9H_7N, (Runge 1834), ist zuerst aus dem Steinkohlenteer, dann bei der Kalischmelze des Cinchonins (Gerhardt 1842) erhalten worden. Es ist die ölige Muttersubstanz der Chinabasen (Chinolein) von folgender Konstitution:



Chinolin

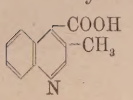


Isochinolin

Es steht, wie das Konstitutionsbild zeigt, zum Pyridin in ähnlicher Beziehung wie Naphtalin zu Benzol; es ist ein Benzopyridin, wie das isomere Isochinolin.

Einfachere Chinolinderivate, als es die Chinaalkaloide sind, wurden erst in jüngster Zeit festgestellt.

Py-3-Methylchinolin-4-carbonsäure, $C_{11}H_9NO_2$. Beattie[3] wies eine Verbindung, der diese Konstitution zukommen dürfte, in erkrankten Pflanzen von Syndesmon thalictroides nach. F. 254°.



Als ein Chinolinderivat erwies sich auch das Cytisin (Ulexin, Sophorin, Baptitoxin), $C_{11}H_{14}N_2O$, von Chevalier und Lassaigne 1818 in Cytisus laburnum aufgefunden, ist das giftige Prinzip des Goldregens, kommt auch in mehreren anderen Cytisusarten vor, in Sophoraarten, Ulex europaeus, Anagyris foetida u. a. Starke, zweisäurige Base. Kristal-

1) E. Schmidt, Arch. d. Pharm **253**. 497, 604 (1915). — **255**. 72 (1917). — Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 164 (1916). — **51**. 1281 (1918). — s. a. K. Hess, Ber. d. d. chem Ges. **51**. 1007 (1918).

2) Gorter, Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 161 (1911).

3) Beattie, Americ. Chem. Journ. **40**. 415 (1908).

lisiert in Prismen. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. F. 152°. Linksdrehend. Sehr giftig, wirkt brechenerregend. Von den beiden Stickstoffatomen ist eines tertiär, das andere sekundär. Bei energischer Reduktion geht es über Cytisolin $C_{11}H_{11}NO$ in α- und β-Cytisolidin über. Das β-Cytisolidin $C_{11}H_{11}N$ wurde durch Synthese als Bz-1,3-Dimethylchinolin erkannt. Cytisolin ist wahrscheinlich die Py-3- oder 4-Hydroxylverbindung desselben und Cytisin dürfte noch einen mit dem Pyridinkern kondensierten Pyrazolring aufweisen.[1]

Methylcytisin, $C_{12}H_{16}N_2O$, in Rhizom und Wurzeln von Caulophyllum thalictroides. Farblose Nadeln. Linksdrehend. Es ist identisch mit dem von Lloyd beschriebenen amorphen Caulophyllin.[2]

Anagyrin, $C_{15}H_{22}N_2O$, im Samen von Anagyris foetida neben Cytisin, ist vielleicht ein höheres Homologon desselben, nach Klostermann (1899) Butylcytisin.

Matrin, $C_{15}H_{24}N_2O$, in der Wurzel der in Japan „Matari" genannten Leguminose Sophora angustifolia. Gehört wahrscheinlich in die Reihe des Cytisins. Bemerkenswert ist immerhin die Isomerie mit Lupanin und Oxyspartein. Die Lupinenalkaloide sind auch noch ungenügend erforscht (s. Alkaloide mit unbekannter Stammsubstanz).

Alkaloide der Chinarinde.

Literatur: E. Comanducci, Die Konstitution der Chinaalkaloide. 1911.

Die der Familie der Rubiaceen angehörigen China- oder Fieberrindenbäume, zahlreiche Arten der Gattungen Cinchona und Rimijia, enthalten besonders in der Wurzelrinde, auch in der Stamm- und Astrinde eine große Anzahl von Alkaloiden, unter welchen das Chinin weitaus das wichtigste ist und in einigen Arten vorwiegt.

Übersicht der Chinabasen.

Chinin, Chinidin } $C_{19}H_{20}N_2(OH)\cdot(OCH_3)$	Cinchonin, Cinchonidin } $C_{19}H_{21}N_2(OH)$
Cuprein = $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$	Cinchotin, Cinchamidin, Cinchonamin } $C_{19}H_{24}N_2O$
Chinamin, Conchinamin } $C_{19}H_{24}N_2O_2$	
Hydrochinin, Hydrochinidin } $C_{20}H_{26}N_2O_2$	Chairamin, Chairamidin, Conchairamin, Conchairamidin } $C_{22}H_{26}N_2O_4$ im Remijia purdieana
Homochinin[3] = $C_{39}H_{46}N_4O_4$ Diconchinin = $C_{40}H_{46}N_4O_3$	
Aricin, Cusconin, Concusconin } $C_{23}H_{26}N_2O_4$	

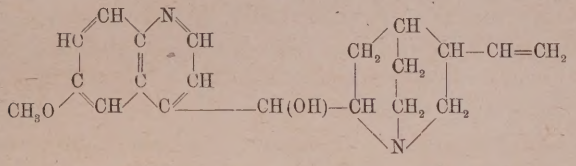
1) Ewins, Journ. Chem. Soc. **103**. 97 (1913). — Zur Kritik s. M. Freund und Gauff, Arch. d. Pharm. **256**. 33 (1918).

2) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **103**. 191 (1913).

3) Homochinin ist eine molekulare Verbindung von Chinin und Cuprein.

Chinin und Cinchonin sind 1820 von Pelletier und Caventou zuerst isoliert worden; 1882 entdeckten Paul und Cownley das Cuprein. Von diesen Alkaloiden sowie ihren Isomeren und Hydroderivaten (s. die Tabelle) kann die Molekularstruktur als aufgeklärt gelten.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, ist wohl das wichtigste aller natürlichen Alkaloide.



(Chinolinrest) (Chinuclidinrest)

Kristallisiert mit 3 Mol. H_2O, F. 57°, aber auch in Form anderer Hydrate; fällt aus den Salzlösungen mit Alkali amorph aus. F. (wasserfrei) 173°. Die Lösungen sind ungemein bitter, reagieren alkalisch, linksdrehend. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Wasser, Benzol. Die Lösungen in Schwefelsäure und einigen anderen Säuren zeigen blaue Fluorescenz. Bitertiäre Base. Heilmittel gegen Malaria; Antipyreticum.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, kommt in den verschiedenen Chinarinden in sehr wechselnden Mengen vor, meist aber mit Chinin gegenüber den anderen Alkaloiden vorherrschend. Es unterscheidet sich vom Chinin durch das Fehlen der Methoxylgruppe im Chinolinkern. Durchsichtige Prismen, die bei 220° sublimieren. Fast unlöslich in Wasser; reagiert alkalisch, rechtsdrehend.

Cuprein, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, läßt sich durch Methylierung in Chinin überführen.

Yohimbingruppe. Den Chinabasen dürften eine Reihe von Alkaloiden verwandt sein, die ebenfalls in Rinden auftreten, von denen zwei, das Yohimbin und das Aspidospermin, als Chinolinderivate erkannt sind. Sie sind noch nicht genügend erforscht, doch spricht für ihre Verwandtschaft mit den oben genannten Alkaloiden auch ihre Zusammensetzung, ferner der Umstand, daß manche der Rinden als Fiebermittel benutzt werden und daß mehrere der Alkaloide physiologisch den Strychnos-Chinolinbasen nahestehen. Das Yohimbin ist außer in der Rinde der Rubiaceae Corynanthe Yohimba auch in jener der Apocynaceae Aspidosperma Quebracho gefunden worden, bzw. es ist das von Hesse seinerzeit beschriebene Quebrachin dieser Rinde mit dem Yohimbin identisch befunden worden (Fourneau u. Page).[1]

1) Fourneau u. Page, Bull. Scienc. Pharm. 21. 7 (1914).

Yohimbin (Quebrachin), $C_{22}H_{28}N_2O_3$, Nadeln, F. 247°; rechtsdrehend. Sehr giftig, wirkt lokalanästhetisch und wird als Aphrodisiakum verwendet. Es ist der Dimethylester der Yohimboasäure[1], auch der Monomethylester, das Mesoyohimbin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$, kommt neben dem Yohimbin natürlich vor. Das Yohimbin dürfte neben Chinolin- gleichzeitig auch Indolderivat sein.[2]

Corynanthin fand Perrot (1909) in der Rubiaceae Pseudocinchona africana. Es ist vielleicht der optische Antipode des Yohimbins.[3]

Über weitere Fieberrindenalkaloide der Apocynaceen s. bei Alkaloide mit unbekannter Stammsubstanz.

Strychnosalkaloide. Die beiden Alkaloide Strychnin und Brucin treten in verschiedenen ostindischen und afrikanischen Strychnosarten auf, während südamerikanische Arten die in chemischer Hinsicht noch wenig erforschten Basen der Curaringruppe führen, die sich chemisch wie physiologisch ganz anders als Strychnin und Brucin verhalten. Letztere treten in den sogenannten Brechnüssen, den Samen des Krähenaugenbaumes (Strychnos nux vomica) auf, dann in der Rinde dieses Baumes (der falschen Angosturarinde), in der Ignatiusbohne (Strychnos Ignatii, hier das Strychnin 1818 von Pelletier und Caventou entdeckt), in der Wurzel von Strychnos colubrina, Str. Tieuté.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, Prismen aus Alkohol, F. 268°. Schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Linksdrehend. Alkalisch reagierend, sehr bitter, ungemein giftig (Starrkrampf).

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, Prismen mit $4\,H_2O$, F. 178° (wasserfrei). Linksdrehend, leichter löslich wie Strychnin, weniger giftig. Unterscheidet sich um den Mehrgehalt von 2 Methoxylgruppen. Die Struktur der beiden Alkaloide ist noch unabgeklärt. Perkin und Robinson (1910) haben eine Konstitutionsformel vorgeschlagen. Es handelt sich jedenfalls um ein sehr kompliziertes System von Ringen, unter denen sich das Chinolinskelett nachweisen läßt. Sehr ausführliche Untersuchungen liegen von Leuchs[4] vor.

Curarealkaloide. Das Curare, ein Pfeilgift der südamerikanischen Indianer, ist der eingedickte wässerige Extrakt von Strychnos toxifera, Str. Schomburghii u. a. Das wirksame Prinzip ist 1830 von Roulin und Boussingault in kristallisierter Form erhalten und als Curarin bezeichnet worden. Die Zusammensetzung dieser Substanz war lange strittig, bis Böhm (1898) nachwies, daß im Curarin je nach seiner Herkunft ver-

1) L. Spiegel, Ber. d. d. chem. Ges. **48**. 2077. 2084 (1915). — **49**. 1086 (1916).
2) Barger u. Field, Journ. Chem. Soc. **107**. 1025 (1915).
3) Fourneau, Compt. rend. de l'Acad. **148**. 1770 (1909). — **150**. 976 (1910).
4) Leuchs u. Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. Letzte (24.) Mitteilung: Leuchs, ebd. **51**. 1375 (1918).

schiedene Alkaloide vorliegen. Man unterscheidet die Curaresorten je nach der Verpackung: Tubocurare, Calebassencurare und Topfcurare.

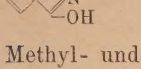
Ersteres enthält das Curin, $C_{18}H_{19}NO_3$, und Tubocurarin, $C_{19}H_{21}NO_4$, das Calebassencurare das Curarin, $C_{19}H_{26}N_2O$, das Topfcurare Protocurin, $C_{20}H_{23}NO_3$, Protocuridin, $C_{19}H_{21}NO_3$ und Protocurarin, $C_{19}H_{25}NO_2$. Es handelt sich wahrscheinlich um Chinolinderivate. Neuere chemische Untersuchungen liegen nicht vor.

Als Chinolinderivate haben sich die Hauptalkaloide der Angosturarinde von Galipea cusparia, Cusparin, $C_{19}H_{17}NO_3$, und Galipin, $C_{20}H_{21}NO_3$, erwiesen. Die Formel des Galipins läßt sich auflösen in: $CH_3O \cdot C_9H_5N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_3(OCH_3)_2$.[1] Die Rinde enthält ferner die Alkaloide: Cusparidin, Cusparein, Galipidin, Galipoidin, vielleicht noch weitere.

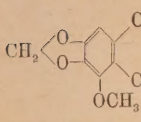
Isochinolinderivate.

Das Isochinolin, C_9H_7N, (s. S. 237), 1885 von Hoogewerff und van Dorp aus dem Steinkohlenteer gewonnen, ist der Stammkörper einer großen Anzahl, hauptsächlich in Papaveraceen und verwandten Pflanzenfamilien auftretender Alkaloide. Die meisten der hierher gehörenden Verbindungen leiten sich vom Benzylisochinolin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N$, ab, mehrere sind diesem nahestehend und gleichzeitig Phenanthrenderivate; eine weitere Gruppe, und zwar die wichtigste, jene des Morphins, ist in ihrer Konstitution noch nicht endgültig aufgeklärt und der Nachweis des Isochinolinkerns nicht erbracht. In Anbetracht des gemeinsamen Vorkommens mit den Isochinolinbasen des Opiums und der leichten Überführbarkeit in echte Isochinolinderivate, wie z. B. des Morphins in das geschätzte Brechmittel Apomorphin, ist ihre Einreihung hier gerechtfertigt.

Einfache Isochinolinderivate. Ein solches fand Beattie neben der schon genannten Methylchinolincarbonsäure in abnormalen Pflanzen von Syndesmon thalictroides, nämlich die α-Oxyisochinolin-β-carbonsäure, $C_{10}H_7NO_3$. In normalen Pflanzen treten diese eigenartigen Verbindungen nicht auf. In den erkrankten Pflanzen hingegen machten sie ca. 20% der Trockensubstanz aus. Glänzende weiße Nadeln. F. 320°. In der Pflanze ist die Säure als Methyl- und Äthylester vorhanden.



Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$, ist auch ein verhältnismäßig einfach konstituiertes Isochinolinderivat. Es ist ein Spaltungsprodukt des Narcotins, findet sich aber nach Hesse auch frei bzw. als Salz im Opium. Prismen. F. 55°. Inaktiv.



1) Tröger und Mitarbeiter, Arch. d. Pharm. **252**. 459 (1914).

Opiumalkaloide.

Literatur: P. Kappelmeier, Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. 1912.

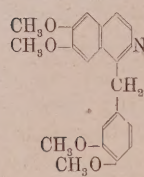
Unter Opium versteht man den eingetrockneten Milchsaft aus den unreifen Fruchtkapseln verschiedener Varietäten des „schlafbringenden" Mohns, Papaver somniferum. Das Opium enthält neben Eiweißstoffen, Zuckern, Gummi, Harzen, Aschenstoffen nicht weniger als 22 verschiedene Alkaloide, unter welchen aber das Morphin stark vorherrscht. Im Mittel enthält das Opium des Handels ca. 10% Morphin, 5—6% Narcotin, 0,5—1% Papaverin; Codein, Thebain und Narcein machen zusammen ca. 0,5% aus; in noch geringeren Mengen treten die übrigen Alkaloide auf.

Eine Reihe letzterer ist in ihrer Konstitution noch unerforscht. Die näher studierten gehören mehreren Reihen an, unter denen man die beiden Gruppen des Papaverins und des Morphins nach ihren markantesten Vertretern unterscheiden kann.

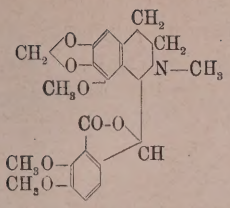
Übersicht der Opiumalkaloide.

Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$	Gnoscopin (d,l-Narcotin)	$C_{22}H_{23}NO_7$
Xanthalin (Papaveraldin)	$C_{20}H_{19}NO_5$	Oxynarcotin (Nornarcein)	$C_{22}H_{25}NO_8$
Pseudopapaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$	Narcein	$C_{23}H_{27}NO_8$
Laudanosin	$C_{21}H_{27}NO_4$		
Laudanidin	$C_{20}H_{25}NO_4$	Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$
Laudanin	$C_{20}H_{25}NO_4$	Codein	$C_{18}H_{21}NO_3$
Tritopin	$(C_{21}H_{27}NO_3)_2$	Thebain	$C_{19}H_{21}NO_3$
Papaveramin	$C_{21}H_{25}NO_6$	Neopin (Hydroxycodein)	$C_{18}H_{21}NO_4$
Codamin	$C_{20}H_{25}NO_4$	Meconidin	$C_{21}H_{23}NO_4$
Cryptopin } s. S. 245	$C_{21}H_{23}NO_5$	Lanthopin	$C_{23}H_{25}NO_4$
Protopin } s. S. 245	$C_{20}H_{19}NO_5$		
Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$	Hydrocotarnin (s. o.)	$C_{12}H_{15}NO_3$

Papaveringruppe (Benzylisochinolingruppe). Papaverin, Prismen, F. 147°. Inaktiv, neutral reagierend auf Lackmus. Synthese von A. Pictet und A. Gams (1909). Wenig giftig; wird seit einigen Jahren therapeutisch verwertet. Xanthalin erwies sich als das dem Papaverin entsprechende Keton (Dobson und Perkin 1911). Laudanosin, ebenfalls nach Pictet (und Finkelstein 1910) synthetisch zugänglich, ist N-Methyltetrahydropapaverin. Nadeln, F. 89°. Rechtsdrehend, viel giftiger als Papaverin. Es ist der Methyläther des Laudanins, dieses wahrscheinlich die d,l-Form des linksdrehenden Laudanidins. Das Codamin dürfte den beiden letztgenannten Basen isomer sein.

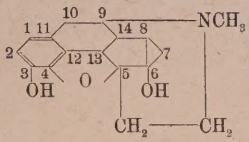


Narcotin zerfällt bei der reduktiven Spaltung in Meconin (siehe S. 203) und Hydrocotarnin (siehe S. 241), die beide in kleiner Menge auch im Opium gefunden wurden. Narcotin bildet Nadeln. F. 176°. In neutraler Lösung links-, in saurer rechtsdrehend. Gnoscopin erwies

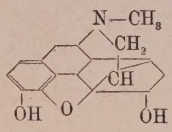


sich als die racemische Form des Narcotins, die erst bei der Isolierung desselben gebildet werden dürfte (Rabe und Mc Millan 1910). Perkin und Robinson stellten das Alkaloid synthetisch dar und spalteten es auch in die aktiven Formen (1911). Nadeln. F. 228°. Narcein ist kein echtes Isochinolinderivat, insofern das Stickstoffatom mit seinen beiden Methylgruppen in offener Kette sich befindet. Kristallisiert mit $3\,H_2O$. Optisch inaktiv.

Phenanthrengruppe (Morphingruppe). Morphin, 1817 von Sertürner als erstes Alkaloid beschrieben und seiner einschläfernden Wirkung wegen als Morphium bezeichnet. Das behauptete Vorkommen in anderen Pflanzen außer Papaveraceen, wie im wilden Hopfen, ist wohl irrtümlich.[1] Die Konstitution ist noch nicht ganz aufgeklärt. Die Formulierung von Pschorr, die den Zusammenhang mit den Nebenalkaloiden der Papaverinreihe deutlich machen würde, ist von Pschorr (1912) selbst zugunsten jener von Knorr und Hörlein (1907) verlassen worden. Die Formel von v. Braun[2] entspricht einer Modifikation jener von Knorr und Hörlein, die statt der Brückenbindung 6, 8 eine Doppelbindung zwischen 8 und 14 annahmen.



Morphin nach v. Braun



Morphin nach Freund u. Speyer

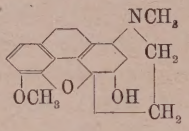
Morphin kristallisiert aus Alkohol in Prismen mit 1 Mol. H_2O. F. 230°. Wenig löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien. Sehr bitter und ungemein giftig. Reagiert alkalisch. Linksdrehend.

Codein ist Morphinmonomethyläther. Es wird durch Methylierung des Morphins als wichtiges Medikament gewonnen. Glänzende Kriställchen, F. 155°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, nicht in Alkalien. Schmeckt bitter. Linksdrehend.

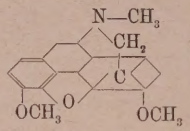
Thebain, Dehydromorphindimethyläther, schweres Krampfgift. Der Unterschied in der Konstitution gegenüber den beiden vorigen ist noch nicht völlig klar. Nach v. Braun dürfte es jene Brückenbildung

1) Siehe auch Chapman, Journ. Chem. Soc. **105**. 1895 (1914).
2) J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2312 (1914).

in 6, 8 nicht enthalten. Die Formel von Gadamer[1] für Codein und damit auch für Morphin ist im wesentlichen einer Formulierung von Freund für das Thebain nachgebildet. Freund und Speyer[2] haben aber neuerdings ihre Formulierungen umgestaltet. Thebain bildet Blättchen, F. 193°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.



Codein nach Gadamer



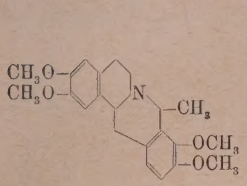
Thebain nach Freund u. Speyer

Alkaloide anderer Papaveraceen. Papaver rhoeas enthält neben Morphin das Alkaloid Rhöadin, $C_{21}H_{21}NO_6$. Papaver dubium enthält neben anderen noch unerforschten Basen das Aporhein,[3] $C_{18}H_{16}NO_2$. Aus Papaver orientale, welches im natürlichen System zwischen Papaver somniferum und Corydalis cava steht, erhielten Gadamer und Klee[4] außer Thebain und einem neuen Alkaloid Isothebain, $C_{19}H_{21}NO_3$, noch 5 weitere Alkaloide, von denen eines mit Protopin identisch war. Ein weiteres, vorläufig als Glaucidin bezeichnet, ist vielleicht die Norverbindung des Glaucins. Das Isothebain ist gleichzeitig Isochinolin- und Phenanthrenderivat und bildet als solches den natürlichen Übergang zu den Basen der Corytuberingruppe.

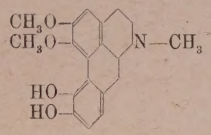
Alkaloide von Corydalis cava.[5] Sowohl durch die Anzahl der Alkaloide wie auch durch deren Menge erweist sich die Wurzel des Lerchensporns (Corydalis cava oder Bulbocapnus cavus, Fumariaceen) als ein „würdiges Seitenstück des Opiums“ (Gadamer). Sie enthält mehr als 6% Alkaloide, darunter vorherrschend das 1826 von Wackenroder, wahrscheinlich mit anderen Basen verunreinigt gefundene Corydalin. Die Wurzel enthält mindestens 17 Alkaloide, die ihrer Struktur nach in drei oder mehr Gruppen zerfallen. Zwei dieser Gruppen sind in ihrem konstitutiven Bau erforscht. Die eine, deren Repräsentant das Corydalin ist, schließt sich dem Berberin an, die andere, als deren Repräsentant das Corytuberin gelten kann, umschließt Verbindungen, die gleichzeitig dem Papaverin, Laudanosin usw. nahestehende Isochinolinbasen und Phenantrenderivate sind (s. oben auch Isothebain und Glaucidin). Das Protopin tritt nicht nur im Opium und in Corydalis auf (s. unten). Nach Danckworth[6] sollte dem Protopin eine dem Hydrastin ähnliche Struktur zu-

1) Gadamer, Zeitschr. f. ang. Chem. **26**. 625 (1913).
2) Freund u. Speyer, Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 1287 (1916).
3) Pavesi, Gazz. chim. ital. **44**. I. 398 (1914).
4) Gadamer, Arch. d. Pharm. **252**. 274 (1914). — Klee, ebd. **252**. 211 (1914).
5) Gadamer, ebd. **248**. **249**. (1910, 1911).
6) Danckworth, ebd. **250**. 590 (1912).

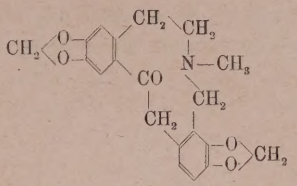
kommen. Nach W. H. Perkin[1] ist aber dem Protopin die folgende Formel zuzuweisen. Das Opiumalkaloid Cryptopin unterscheidet sich vom Protopin nur dadurch, daß es an Stelle der einen Dioxymethylengruppe 2 Methoxylgruppen aufweist.



Corydalin[2]



Corytuberin



Protopin

Übersicht der Corydalisalkaloide.

A)	Corydalin . . .	$C_{22}H_{27}NO_4$	
	Dehydrocorydalin	$C_{22}H_{25}NO_5$	
	Corybulbin . .	$C_{21}H_{25}NO_4$	
	Isocorybulbin . .	$C_{21}H_{25}NO_4$	
B)	Bulbocapnin . .	$C_{19}H_{19}NO_4$	
	Corytuberin . .	$C_{19}H_{21}NO_4$	
	Corydin	$C_{20}H_{19}NO_4$	
	Glaucin	$C_{21}H_{25}NO_4$	
C)	Corycavin . . .	$C_{23}H_{23}NO_6$	
	Corycavamin . .	$C_{21}H_{21}NO_5$	
	Corycavidin . .	$C_{22}H_{25}NO_5$	
	Protopin . . .	$C_{20}H_{19}NO_5$	
	Base	$C_{21}H_{21}NO_8$	
	und	$C_{21}H_{23}NO_7$	
	und mindestens 3 weitere.		

In anderen Corydalisarten wurden Protopin und weitere Alkaloide gefunden; in Corydalis ambigua auch Corydalin und Corybulbin.

Corydalin kristallisiert in Prismen. F. 135°. Rechtsdrehend. Dehydrocorydalin kann durch Reduktion in inaktives Corydalin übergeführt werden. Corybulbin ist durch Methylierung seiner freien Hydroxylgruppe in Corydalin umwandelbar. Isocorybulbin unterscheidet sich vom Corybulbin nur durch die Lage der freien OH-Gruppe.

Bulbocapnin, F. 199°, rechtsdrehend, ist in fast gleicher Menge wie Corydalin in der Wurzel vorhanden. Es unterscheidet sich vom Corytuberin dadurch, daß es im Isochinolinring die Dioxymethylengruppe aufweist und eines der Hydroxyle des Benzolrings methyliert ist. Corydin ist der Methyläther des Corytuberins. Glaucin ist der Dimethyläther einer ganz ähnlich konstituierten Base. Es kommt neben Protopin auch in Glaucium luteum vor. Ein sehr ähnliches Alkaloid ist auch das Dicentrin (Asahina 1909), $C_{20}H_{21}NO_4$, von Dicentra formosa und D. pusilla, das aber im Isochinolinring die CH_2O_2-Gruppe enthält.

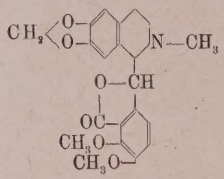
Alkaloide von Hydrastis canadensis.

Die Hydrastis-Wurzel enthält die 3 Alkaloide Hydrastin, Berberin und Canadin. Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, ist dem Narcotin analog zu-

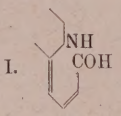
1) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. **109**. 815 (1916).

2) Die Stellung der Methoxylgruppen im untersten Ring ist noch unsicher (A. Pictet u. Malinowski, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 2688. 1913).

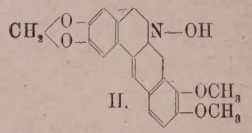
sammengesetzt. Die oxydative Spaltung liefert neben der Opiansäure (die eine dem Meconin analoge Aldehydsäure ist) das Hydrastinin, ein neuerdings nach mehreren Methoden auch synthetisch zugängliches Arzneimittel (Blutstillung, Gynäkologie). Hydrastin bildet Prismen. F. 132°. In Alkohol mit alkalischer Reaktion löslich. Linksdrehend, in saurer Lösung rechtsdrehend.



Hydrastin



I.



II.

Berberin

Berberin, $C_{20}H_{19}NO_5$, nimmt insofern gegenüber den anderen komplizierter gebauten Alkaloiden eine Ausnahmestellung ein, als es in mehreren nicht näher verwandten Pflanzenfamilien auftritt. Allerdings ist noch nicht sichergestellt, ob es sich in allen Fällen um das Berberin selbst gehandelt hat. Für mehrere Angaben scheint dies widerlegt. Es ist ausgezeichnet durch seine gefärbten Salze. In Hydrastis canadensis findet es sich zu ca. 4%, in Berberis vulgaris (Brandes 1824) zu 1—2%. Dem freien Berberin kommt die Formel eines Aldehyds I. (Berberinal) zu, während sich die Salze von der geschlossenen Diisochinolinform II. (Berberinium) ableiten. Berberin bildet gelbe Nadeln. Alkalisch. Optisch inaktiv. Wenig giftig.

Canadin, $C_{20}H_{21}NO_4$, in kleiner Menge in der Hydrastiswurzel. Es ist identisch mit dem aus Berberin durch Reduktion darstellbaren l-Hydroberberin. l-α-Methylcanadin wurde in Form des salzsauren Salzes, $C_{21}H_{24}NO_4Cl$ (Methylcanadiniumchlorid), aus Xanthoxylum brachiacanthum (Jowett u. Pyman 1913) gewonnen.

In der Columbowurzel von Jatrorrhiza palmata sind 3 dem Berberin nahestehende Alkaloide enthalten: Jatrorrhizin, Columbamin und Palmatin. Sie bilden gefärbte Salze. In freier Form sind sie noch nicht erhalten worden. Palmatinjodid ist $C_{21}H_{22}O_4NJ$. Die Beziehung zur Corydalin-Berberin-Gruppe ist eine ganz nahe, denn Corydalin ist Methyltetrahydropalmatin. Columbamin enthält eine Hydroxylgruppe mehr als Palmatin und ist der Methyläther des Jatrorrhizins.[1]

Eine Reihe von Alkaloiden gehört nach ihrem Vorkommen, ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften wohl auch zu den hier genannten Isochinolinbasen, doch ist über ihre Konstitution wenig bekannt. Hier seien nur noch einige Alkaloide von Papaveraceen und Fumariaceen genannt, deren Verwandtschaft mit den oben genannten sehr wahrschein-

1) Feist u. Sandstede, Arch. d. Pharm. **256**. 1 (1918).

lich ist, ferner die Alkaloide der Ipecacuanha, die zwar einem wesentlich anderen Typus angehören, aber neuerdings als Derivate des Isochinolins erkannt wurden.

Weitere Papaveraceen- und Fumariaceen-Alkaloide. Am verbreitetsten findet man das bereits mehrfach genannte Protopin (s. S. 245), das auch als Fumarin und Macleyin beschrieben wurde und welches das Hauptalkaloid von Macleya, Fumaria, Adlumia, Bocconia, Eschscholtzia, Dicentra bildet. Ziemlich verbreitet sind auch die Homochelidonine (α, β, γ), die letzteren $C_{21}H_{23}NO_5$. Das Chelidonin (Stylophorin), $C_{20}H_{19}NO_5$, wurde im Schöllkraut (Chelidonium majus) und in Stylophorum diphyllum gefunden, in letzterem auch das Stylopin, $C_{19}H_{19}NO_5$. Das Sanguinarin, $C_{20}H_{15}NO_4$, und das Chelerythrin, $C_{21}H_{17}NO_4$, in Sanguinaria canadensis, Chelidonium majus, Eschscholtzia californica und wahrscheinlich noch in anderen verwandten Pflanzen. Das Chelerythrin bildet gefärbte Salze und nimmt nach den Untersuchungen von Karrer[1] insofern eine ganz eigenartige Stellung unter den Alkaloiden ein, als seine basischen Eigenschaften nicht durch das Stickstoffatom, sondern durch eines der Sauerstoffatome bedingt sind. Es handelt sich also offenbar um eine Oxoniumverbindung, wie sie bei Blütenfarbstoffen (s. S. 216) angetroffen werden. Für die Alkaloide von Adlumia cirrhosa Adlumin und Adlumidin wurden Formeln angegeben, die von den bisher bei Papaveraceenalkaloiden genannten abweichen. Nach Brindejonc (1911) ist in Eschscholtzia californica, die in der Bretagne auf fruchtbarem Boden wuchs, als einziges Alkaloid das Jonidin enthalten, eine starke Base der Formel $C_{19}H_{25}N_4O_4$. E. Fischer hatte (1901) in der gleichen Pflanze das Vorkommen von Protopin, α- und β-Homochelidonin und sehr kleiner Mengen Chelerythrin und Sanguinarin angegeben.

Ipecacuanha-Alkaloide. Der wirksame Bestandteil der Brechwurzel von Cephaelis Ipecacuanha ist das Emetin, $C_{29}H_{40}N_2O_4$, das von mehreren Nebenalkaloiden begleitet wird. Emetin ist der Oxymethyläther des Cephaelins, $C_{28}H_{38}N_2O_4$, dieses das Dihydroderivat des Psychotrins, $C_{28}H_{36}N_2O_4$. Den beiden letzten isomer sollen die von O. Hesse (1914) beschriebenen Hydroipecamin und Ipecamin sein, während Pyman[2] diese Alkaloide nicht für einheitlich hält, dagegen zwei andere neue Basen, Emetamin und Methylpsychotrin beschreibt, von welchem das letztgenannte sowohl durch Methylieren von Psychotrin, wie durch Oxydation von Emetin erhalten werden kann. Emetin, F. 74°. Wenig löslich in Wasser, linksdrehend. Schmeckt bitter und kratzend, wirkt brechenerregend. Wird bei Behandlung der

1) Karrer, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 212 (1917).
2) Pyman, Journ. Chem. Soc. **111**. 419 (1917).

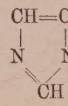
Ruhr benützt. Die Oxydation liefert Bz-2, 3-Dimethoxyisochinolin-α-carbonsäure und Metahemipinsäure (1, 2-Dimethoxybenzol-4, 5-dicarbonsäure).[1]

Cyklische Harnstoffderivate.

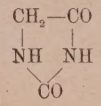
Hierher zählen wir die drei Gruppen der Imidazol-, Pyrimidin- und Purinderivate. Sie sind wichtig, da allgemein verbreitete Bestandteile von Proteinen und Nucleoproteiden ihnen angehören. Wir könnten die Gruppe auch als jene der Verbindungen mit Doppelstickstoffringen bezeichnen, indessen zeigen neuere Erfahrungen, daß Ringe mit zwei Stickstoffatomen auch in noch ungenügend erforschten Alkaloiden aufzutreten scheinen, auf die bereits hingewiesen wurde. Die hier genannten Verbindungen haben zum Teil mit Harnstoff sehr wenig zu tun. Sie haben aber alle gemeinsam die gleichartige Anordnung der Stickstoffatome: $C\begin{matrix}N-C\ldots\\N-C\ldots\end{matrix}$, was auf ihre genetische Verwandtschaft und ihre Beziehung zum Harnstoff hinweist.

Imidazolderivate.

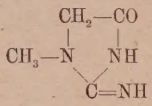
Imidazol, 1856 von Debus aus Ammoniak und Glyoxal gewonnen, daher als Glyoxalin bezeichnet, kommt nicht als solches natürlich vor, wohl aber finden wir den Imidazolkern im Histidin der Eiweißkörper und mehreren davon abgeleiteten Verbindungen, dann in den Alkaloiden der Jaborandiblätter; ferner ist das gleiche Ringskelett dem Hydantoin, Kreatinin, Allantoin eigen.



Imidazol



Hydantoin



Kreatinin

Hydantoin, Glykolylharnstoff, $C_3H_4N_2O_2$, fand v. Lippmann 1891 im Safte von jungen etiolierten Trieben der Zuckerrübe, die bei warmem und feuchtem Wetter beim „Auswachsen" der Rüben in den Mieten entstehen. Nadeln. F. 218—220°. Leicht löslich in Wasser, neutral.

N-Methylhydantoin, $C_4H_6N_2O_2$, entsteht beim Abbau des Kreatinins durch Fäulnisbakterien.[2] Es verhält sich zum Kreatinin wie Harnstoff zu Guanidin. F. 155—156°.

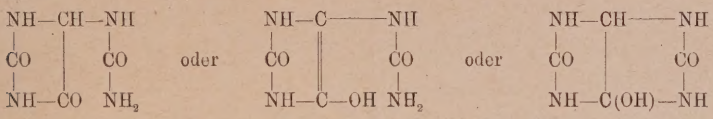
---

1) Carr u. Pyman, Journ. Chem. Soc. **105**. 1591 (1914). — Siehe ferner: Windaus u. Hermanns, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 1470 (1914). — Karrer, ebd. **50**. 582 (1917). — O. Keller, Arch. d. Pharm. **255**. 75 (1917). — Dobbie und Fox, Journ. Chem. Soc. **105**. 1639 (1914).

2) Ackermann, Zeitschr. f. Biolog. **62**. 208 (1913).

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, als Harnbestandteil schon seit den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts bekannt, ist neuerdings im bebauten wie im abgeernteten Boden[1], dann in Weizenpflanzen, -samen und -keimlingen, ferner in Kartoffeln, Klee, Luzerne, einer Erbsenart gefunden worden.[2] Wasserfreie monokline Prismen oder Prismen mit 2 Mol. H_2O. Leicht löslich in Wasser. Schon beim Stehen mit Kalkmilch wird der Ring geöffnet und Kreatin gebildet: $HN{=}C\langle^{NH_2}_{N(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH}$. Kreatin oder Methylguanidinessigsäure, der bekannte Bestandteil des Fleischsafts, ist in Pflanzen noch nicht aufgefunden worden.

Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$, Diureid der Glyoxylsäure, 1799 entdeckt, nach der Allantoisflüssigkeit benannt, wurde 1882 von E. Schulze und Barbieri im Pflanzenreich (Platanensprossen) nachgewiesen. Später wurde es in Acerarten, Aesculus, Weizenkeimen, Rüben angetroffen. Es scheint sehr verbreitet zu sein, denn neuerdings sind zahlreiche Fundorte angegeben worden. Stieger[3] fand es in den oberirdischen Teilen von Stachys silvatica, Anchusa officinalis, Anabasis aretioides; in den Wurzeln von Anchusa officinalis, Mirabilis jalapa, in den Keimlingen von Borrago officinalis. Es ist ferner nachgewiesen in den Wurzeln von Phaseolus multiflorus (Power u. Salway 1913), in den Hülsen von Phaseolus vulgaris (Pfenninger 1909), der Wallwurz (Titherley u. Coppin 1912)[4], der Reiskleie (Funk 1912). Allantoin bildet glänzende sechsseitige Prismen; inaktiv, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Es ist leicht veränderlich. Kochen mit Mineralsäuren gibt Harnstoff und Glyoxalylharnstoff; mit konzentrierten Laugen findet vollständiger Abbau zu CO_2, NH_3, Essigsäure, Oxalsäure statt. Die Konstitution ist strittig:

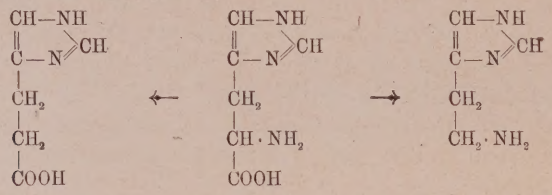


Histidin, Imidazolaminopropionsäure, $C_6H_9N_3O_2$, entdeckt von Kossel 1896; eine in allen echten Eiweißstoffen auftretende stark basische Aminosäure (Hexonbase). Besonders reich an Histidin ist das Hämoglobin (über 10%), sonst tritt es meist stark zurück. Die pflanzlichen Eiweißstoffe enthalten bis 3% (Globulin aus Baumwollsamen ca. 3,5%), meist 2% oder weniger. Im freien Zustand öfters gefunden: In Keimpflanzen von Lupinen, in Knollen der Kartoffel, des Topinamburs,

1) Shorey, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 99 (1912).
2) Sullivan, ebenda **33**. 2035 (1911).
3) Stieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. **86**. 245 (1913).
4) Über das Vorkommen von Allantoin in Symphytum officinale (Schwarzwurz, Wallwurz) und anderen Borraginaceen s. a. A. Vogl, Pharm. Post. **51**. 181 (1918).

in Schwarzwurzeln u. a. Ferner in höheren Pilzen und im Eiweiß von Bakterien und Pilzen. Die freie Verbindung bildet Kristallblätter, löst sich leicht in Wasser zu einer süßen, stark alkalisch reagierenden, linksdrehenden Flüssigkeit.

Imidazolyläthylamin, Histamin, $C_5H_9N_3$, im Mutterkorn, in gefaulten Sojabohnen. Fäulnisprodukt von Histidin, daher auch von Eiweiß. Es ist seiner physiologischen Wirkung (Gefäßerweiterung, Uterusmittel) wegen wichtig und wird nach verschiedenen, zum Teil patentierten Verfahren aus Histidin oder histidinreichen Substraten dargestellt. Imidazolyläthylamin aus Histidin bildende Bakterien sind in Reinkulturen erhalten worden, so Bac. aminophilus intestinalis (A. Berthelot u. Bertrand 1912). Es bildet gut kristallisierende Salze. Bei der Fäulnis des Histidins tritt in kleiner Menge auch Imidazolylpropionsäure auf (Ackermann 1910), bei Abwesenheit von Nitraten soll nur diese Säure und kein Amin entstehen (Berthelot u. Bertrand). Bakterien der Coli-Typhus-Gruppe führen Histidin in die früher nur im Hundeharn nachgewiesene ungesättigte Urocaninsäure, Imidazolylacrylsäure, $C_3H_3N_2 \cdot CH{=}CH \cdot COOH$, über.[1] Nach Barger und Ewins[2] entsteht die gleiche Verbindung auch aus Ergothionin durch Kochen mit Lauge und Entschwefelung.



Imidazolylpropionsäure — Histidin — Imidazolyläthylamin

Vom Histidin leiten sich ferner ab die beiden Betaine Herzynin und Ergothionin.

Herzynin, Histidinbetain, $C_9H_{15}N_3O_2$, in höheren Pilzen, im Champignonextrakt[3], in Boletus edulis[4], wahrscheinlich auch im Fliegenschwamm.[5] Es wurden nur Salze erhalten, die freie Base ist noch nicht beschrieben. Das salzsaure Salz ist rechtsdrehend. Herzynin wird auch erhalten, wenn man das

1) H. Raistrick, Biochem. Journ. **11**. 71 (1917).

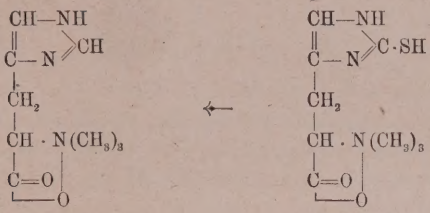
2) Barger u. Ewins, Journ. Chem. Soc. **99**. 2336 (1911). — S. auch Hunter, Journ. Biolog. Chem. **11**. 537 (1912).

3) Kutscher, Zentralbl. f. Physiol. **24**. 775 (1910). — Engeland u. Kutscher, ebd. **26**. 569 (1912).

4) Reuter, Zeitschr. f. physiol. Chem. **78**. 167 (1912). — Winterstein und Reuter, Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitk. II. **34**. 566 (1912).

5) Küng, Zeitschr. f. physiol. Chem. **91**. 241 (1914).

Ergothionin, Thiohistidinbetain, $C_9H_{15}N_3O_2S$, mit Eisenchlorid kocht.[1]

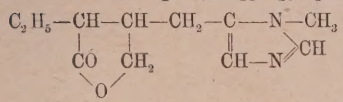


Herzynin ← Ergothionin

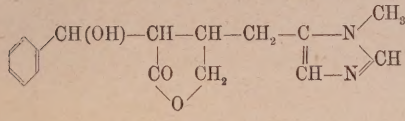
Ergothionin ist ein unwirksamer Bestandteil des Mutterkorns.[2] Es ist bisher die einzige schwefelhaltige alkaloidartige Verbindung, die man kennt. Die basischen Eigenschaften sind allerdings gering, da der Eintritt des Schwefels die alkalischen Eigenschaften des Imidazolkerns vernichtet. Kristallisiert mit 2 Mol. H_2O. Leicht löslich in Wasser und stark verdünntem Alkohol. Rechtsdrehend. Reagiert nicht auf Lackmus.

Alkaloide der Jaborandiblätter. Die Jaborandiblätter von Pilocarpus pennatifolius und verwandten Arten (Rutaceen) enthalten mehrere Alkaloide, von denen das Hauptalkaloid Pilocarpin, das Isopilocarpin und eine neuerdings aufgefundene Base Carpilin gut charakterisiert sind. Weniger gut bekannt ist das Pilocarpidin, während die Existenz bzw. Individualität weiterer Alkaloide fraglich ist.

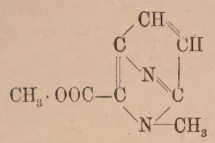
Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, zerfließliche Nadeln, F. 34°. Rechtsdrehend. In Alkalien unter Aufspaltung der Lactonbildung löslich. Wirkt schweiß- und speicheltreibend.



Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, stark basische Flüssigkeit, rechtsdrehend. Enthält wahrscheinlich keine CH_3-Gruppe am Stickstoff.



Carpilin[3], Pilosin[4], $C_{16}H_{18}N_2O_3$, begleitet Pilocarpin in Pilocarpus microphyllus. Wirkt nicht sekretionsbefördernd.



Ricinin, $C_8H_8N_2O_2$, zu ca. 0,15 % in den Samen von Ricinus communis (Tuson 1864). Methylester der Ricininsäure. F. 201°. Inaktiv; ziemlich giftig. Die nebenstehende Formulierung

1) Barger und Ewins, Journ. Chem. Soc. **99**. 2336 (1911). — Biochem. Journ. **7**. 204 (1913).

2) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. **149**. 222 (1909).

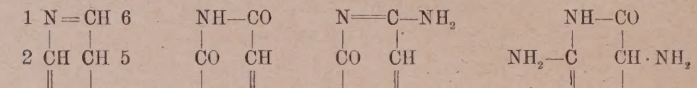
3) Léger u. Roques, ebd. **155**. 1088 (1912). — **156**. 1687 (1913).

4) Pyman, Journ. Chem. Soc. **101**. 2260 (1912).

nach Böttcher[1] ist noch unsicher. Es dürfte sich aber tatsächlich um eine derartige Vereinigung von Imidazol-, Pyrrol- und Pyridinkern handeln.

Pyrimidinderivate.

Das Pyrimidin selbst ist kein Naturprodukt. Die Pyrimidinderivate sind mit einer Ausnahme niemals frei aufgefunden worden, sondern nur in zusammengesetzten Verbindungen. Uracil, Cytosin und Thymin sind Spaltungsprodukte von Nucleinsäuren, Divicin und Alloxanthin finden sich in Form von Glukosiden, vielleicht übrigens verbreiteter, als die bisherigen Angaben besagen.



Pyrimidin | Uracil | Cytosin | Divicin nach Levene

Uracil, $C_4H_4N_2O_2$ (Ascoli 1900), frei im Mutterkorn[2], an Ribose gebunden (Uridin) in der Hefe- und anderen Nucleinsäuren. Weiße Nadeln; zersetzt sich bei 338°.

Cytosin, $C_4H_5N_3O$ (Kossel u. Neumann 1894), Spaltungsprodukt des Cytidins bzw. der Nucleinsäuren (Weizen, Hefe). Perlmutterglänzende Blättchen mit 1 Mol. H_2O. Zersetzt sich gegen 320°. In Wasser wenig löslich.

Thymin, $C_5H_6N_2O_2$, 5-Methyluracil (Kossel u. Neumann 1893), Spaltungsprodukt der Nuleinsäuren vom Typus der Thymusnucleinsäure. Das Vorkommen im Pflanzenreich ist unsicher. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Schmeckt bitter, reagiert neutral.

Divicin, $C_4H_6N_4O_2$, Spaltungsprodukt des von Ritthausen (1870) entdeckten Wickenglukosids Vicin. Nach Levene[3] ist es ein 4,6-Dioxy-2,5-diaminopyrimidin (s. o.), nach Johnson und Johns sowie E. Fischer[4] sollte es ein Stereoisomeres des von Traube dargestellten 2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidins sein. Mit Salpetersäure soll es nach Ritthausen in Allantoin übergehen(?).

Alloxanthin, $C_8H_6N_4O_8 + 2H_2O$, Spaltungsprodukt des Convicins, welches das Vicin begleitet. Es kann erhalten werden durch Vereinigung von Alloxan, $C_4H_2N_2O_4$, mit Dialursäure, $C_4H_4N_2O_4$, auch durch

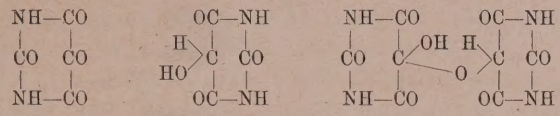
1) Böttcher, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 673 (1918). — S. auch Winterstein, Keller u. Weinhagen, Arch. d. Pharm. **255**. 513 (1917).

2) Engeland u. Kutscher, Zentralbl. f. Physiol. **24**. 589 (1910).

3) Levene, Journ. of Biol. Chem. **18**. 305 (1914). — Levene u. Senior, ebd. **25**. 607 (1916).

4) Johnson u. Johns, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 545 (1914). — E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2611 (1914).

Oxydation von Dialursäure bzw. Reduktion von Alloxan. Nach Richter[1] ist dem Alloxanthin die Formel eines dialursauren Alloxans zuzuerteilen.

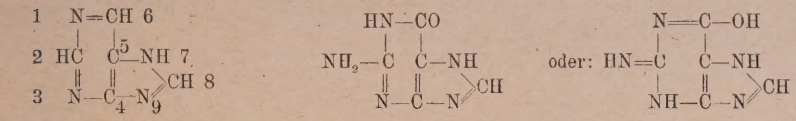


Alloxan Dialursäure Alloxanthin

Purinderivate.

Literatur: E. Fischer, Untersuchungen in der Puringruppe. 1907.

Das Purin selbst sowie sein Trioxyderivat, das ist die Harnsäure, kommen im Pflanzenreiche nicht vor; letztere, ein wichtiges Endprodukt des tierischen Stoffwechsels, seit 1776 (Scheele) bekannt, ist der Ausgangspunkt vieler wichtiger Untersuchungen gewesen, kann auch synthetisch erhalten werden. Die Purinderivate werden oft auch als Harnsäurederivate bezeichnet. Das Purin wurde 1897 von E. Fischer durch Überführung von Harnsäure in Trichlorpurin und Ersatz des Chlors durch Wasserstoff erhalten. Es bildet leicht lösliche farblose Kristalle, F. 212°; liefert mit Basen wie mit Säuren Salze. Die Purinderivate sind tautomere Verbindungen, wie an den nachstehenden Strukturbildern angedeutet ist:



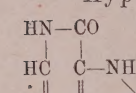
Purin Guanin

Es ist gebräuchlich, die Doppelbindung des Harnstoffrestes im Imidazolkern zwischen 8 und 9 anzunehmen, ferner die Verbindungen als Keto- und Amino-, und nicht als Hydroxyl- bzw. Iminoverbindungen zu formulieren. Die Purinderivate sind, wie obige Formeln zeigen, cyklische Harnstoffabkömmlinge der Pyrimidine oder kondensierte Pyrimidin-Imidazolderivate. Die Harnsäure ist 2, 6, 8-Trioxypurin. Für die Pflanzenchemie sind von besonderer Bedeutung das Guanin und Adenin, als primäre Spaltungsprodukte der Nucleinsäuren; Xanthin und Hypoxanthin sind als Produkte des weiteren hydrolytischen Abbaues in Pflanzenextrakten neben den vorgenannten von großer, vielleicht allgemeiner Verbreitung. Die methylierten Xanthine Caffein, Theobromin und Theophyllin gehören zu den spezifischen, aber doch mehreren Pflanzengruppen eigentümlichen physiologisch wirksamen Stickstoffverbindungen. Sie werden dieser letzteren Eigenschaften wegen meist den Alkaloiden zugezählt.

1) Richter, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 2155 (1911). — Andere Formeln siehe Piloty und Finckh, Annal. d. Chem. **333**. 22 (1904). — Willstätter und Piccard, Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 1464 (1908).

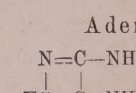
Die Purinderivate sind meist schwerlösliche, neutral reagierende, feinkristallisierte Stoffe.

Hypoxanthin, Sarkin, $C_5H_4N_4O$, 6-Oxypurin (Scherer 1850),



ist in zahlreichen Samen angetroffen worden, in Pilzextrakten, in Böden. Es ist das Umwandlungsprodukt des Adenins. Kleine, in Wasser wenig lösliche Nadeln. F. 150°.

Adenin, $C_5H_5N_5$, 6-Aminopurin (Kossel 1885), Spaltungsprodukt



der Nucleinsäuren (Weizen, Hefe); auch frei allgemein verbreitet; in Keimpflanzen durch Hypoxanthin ersetzt. Yoshimura[1] fand es in Blättern und Blüten von Chrysanthemum sinense, in Blättern von Chrysanthemum coronarium und von Artemisia vulgaris, var. indica, Reiskleie; früher schon nachgewiesen in Tee- und Maulbeerblättern, in Pilzextrakten, Bambusschößlingen, Rübensaft, reichlich in der Melasse. Lange Nadeln, enthalten 3 Mol. H_2O; in heißem Wasser löslich.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, 2,6-Dioxypurin (Marcet 1817); Abbauprodukt des Guanins; sehr verbreitet in Keimpflanzen, im Tee, in der Hefe, Pilzextrakten, Rübensaft. Amorphes, farbloses Pulver, kann aber auch mit 1 Mol. H_2O kristallisiert erhalten werden. In Wasser kaum löslich, löslich in Ammoniak und Alkali.

Guanin, $C_5H_5N_5O$, 2-Amino-6-Oxypurin, Strukturformel s. oben (Unger 1844). Spaltungsprodukt des Vernins und der Nucleinsäuren. Auch frei verbreitet, so in Keimpflanzen (Kürbis, Leguminosen), Gräsern, Zuckerrohr. In Wasser unlösliches Pulver. Löslich in Alkalien und Säuren; bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen zweiwertige Salze.

Methylierte Xanthine. Alkaloide der Puringruppe.

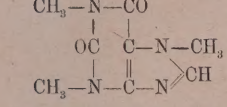
3-Methylxanthin, $C_6H_6N_4O_2$, eines der Monomethylxanthine, welche im Harn als Abbauprodukte des Caffeins gefunden wurden, soll nach Albanese (1903) das Caffein stets, mit Ausnahme beim Cacao, begleiten. Glänzende Nädelchen, auch in heißem Wasser schwer löslich.

Theophyllin, $C_7H_8N_4O_2$, 1,3-Dimethylxanthin, im Tee, entdeckt von Kossel 1888. Kristallisiert mit 1 Mol. H_2O. In warmem Wasser lösliche Tafeln. F. 264°. Wird als ausgezeichnetes Diuretikum synthetisch dargestellt („Theocin").

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$, 3,7-Dimethylxanthin, 1842 von Woskresensky im Cacao (Theobroma cacao) entdeckt, kommt in den Samen zu 1—4% vor, in geringer Menge auch in der Kolanuß. Auch die jungen Blätter dieser Pflanzen enthalten Theobromin. Mikroskopische Nadeln

1) Yoshimura, Zeitschr. f. physiol. Chem. 88. 334 (1913).

von bitterem Geschmack, die bei 290—295° sublimieren. In Wasser und Alkohol schwer löslich. Diuretikum.



Caffein, Coffein, Thein, $C_8H_{10}N_4O_2$, 1, 3, 7-Trimethylxanthin (Runge 1820), das Hauptalkaloid der Kaffeebohnen (Coffea arabica und C. liberica), neben den beiden Vorgenannten in den Teeblättern, in beiden Pflanzen auch in anderen Organen und, wie es scheint, wenigstens teilweise in Form von Glukosiden (s. d.). Weiter in der Colanuß, daselbst zum Teil als Glukosid; in der Guarana[1], das sind präparierte Samen von Paullinia sorbilis; in den Blättern von Ilex paraguariensis, dem Paraguaytee oder Maté; im Cacao, in den Samen von Sterculia plantanifolia, in den Blättern von Ilex Cassine, in geringer Menge auch in der Zwiebel von Scilla maritima. Kristallisiert mit 1 Mol. H_2O in seidenglänzenden, langen Nadeln. F. 234°. Schwach bitter, wenig giftig. Sublimierbar. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform. Wirkt erregend auf das Zentralnervensystem.

Heterocyklische Verbindungen mit Sauerstoff- und Stickstoffatomen als Ringglieder.

Auch solche Verbindungen sind natürlich aufgefunden worden, sind aber schon unter anderen Gruppen beschrieben worden. Es genügt daher, hier nur auf jene Fälle hinzuweisen. Heterocyklische Äther-Sauerstoffatome weisen die Alkaloide der Morphingruppe auf. Eine ähnliche Funktion zeigt das eine Sauerstoffatom des Scopolins. Ein anderer Fall ist die auch bei nichtspaltbaren Verbindungen aufgefundene Ringbildung durch Lactamgruppen, d. h. durch Anhydridbildung zwischen Carboxylgruppen und Stickstoffgruppen des gleichen Moleküls, wie sie nach Willstätters Untersuchungen im Kern des komplexen Chlorophyllmoleküls auftreten. Ein weiterer Fall ist jener, bei welchem sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe durch Seitenketten im Molekül getrennt sind, wie man ihn bei den Jaborandialkaloiden konstatieren kann, die Imidazolderivate und gleichzeitig Lactone sind. Die letztgenannten Verbindungen unterscheiden sich aber durch die leichte Aufspaltung der Ringe. Daß mit den genannten Beispielen die Zahl der natürlich vorkommenden Fälle dieser Art nicht erschöpft sein dürfte, zeigt uns z. B. der Fall des Chelerythrins. Die zahlreichen Dioxymethylenderivate bei Alkaloiden fassen wir nach früheren Auseinandersetzungen nicht als Verbindungen mit besonderen Heterocyklen auf.

1) Das Guaranin von Martius (1840) erwies sich als mit Caffein identisch. Neuerdings ist ein β-Guaranin, $C_{40}H_{47}N_4O_{21}$(?), angegeben worden (Nierenstein 1910).

Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution.

(Mit unbekannter Stammsubstanz.)

Unter den bisher erwähnten Pflanzenstoffen sind viele in ihrem chemischen Aufbau noch recht unvollkommen bekannt. Durch ihr gemeinsames Auftreten mit näher bekannten Verbindungen, durch ihre Reaktionen, geben sie aber ihre Zugehörigkeit zu bestimmten chemischen Gruppen zu erkennen. Eine nicht geringe Anzahl einfacher, also hydrolytisch nicht spaltbarer Pflanzenstoffe gestattet eine solche Einreihung noch nicht. Dies gilt besonders von jenen, die einer Klasse von Pflanzenstoffen zugezählt werden, in welcher noch kein Glied soweit in seinem konstitutiven Bau erforscht ist, daß die zugrundeliegende Stammsubstanz mit Sicherheit angegeben werden könnte.

In einer Reihe von Fällen ist es auch noch nicht sicher, ob die betreffende Verbindung wirklich unzusammengesetzter Art ist, da sie daraufhin noch nicht oder nicht mit der nötigen Sorgfalt untersucht wurde. Andererseits ist bei solchen Pflanzenstoffen, deren Chemismus noch recht unklar ist, nicht immer sicher, ob ein Spaltungsprodukt seine Bildung nicht einer tiefergehenden Zersetzung, also einer Lösung von Kohlenstoffbindungen verdankt.

Die Fortschritte der Konstitutionsforschung der Pflanzenstoffe lassen sich am besten am allmählichen Schwinden dieser Gruppe der Verbindungen mit unbekannter Stammsubstanz ermessen. Für unsere Darstellung ist hierzu jedoch zweierlei zu bemerken. Einmal sind eine Anzahl von Pflanzenstoffen überhaupt nicht erwähnt, die vielleicht später noch in dieser oder jener Richtung von Interesse werden können, die aber vorläufig so unbestimmt und dürftig beschrieben sind, daß an ihrer Individualität gezweifelt werden kann, oder deren Beschreibung schon weit zurückliegt oder so wenig Bemerkenswertes enthält, daß sie zu einer Nachprüfung nicht eingeladen hatte und auch im Rahmen unserer Betrachtungen nichts Eigenartiges zu bringen vermag. Zum andern ist daran zu erinnern (s. S. 49), daß wir von einer Reihe zusammengesetzter Glukoside mit eigenartigem, noch wenig erforschtem Aglykon, letzteres nicht als solches unter den einfachen Verbindungen anführen, sondern erst bei den betreffenden zusammengesetzten Verbindungen erwähnen werden.

Auf der anderen Seite ist aber hervorzuheben, daß es sich bei fast allen hier zu beschreibenden Verbindungen und Verbindungsgruppen um Pflanzenstoffe handelt, die entweder nur als vereinzelt auftretende Spezialstoffe oder als Nebenprodukte des Stoffwechsels in Betracht kommen. Von fast allen aufgefundenen allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen und fast allen, denen man sonst eine wichtige Funktion zusprechen kann, ist der chemische Bau wenigstens soweit ermittelt, daß ihre Zuteilung zu

bestimmten chemischen Gruppen möglich ist. Eine Ausnahme bilden die Carotinoide.

Seitdem die alten Gruppenbezeichnungen infolge der Fortschritte der Konstitutionsaufklärung, die die Heterogenität in chemischer Hinsicht aufzeigt, immer mehr verflattern, ist eine systematische Einteilung der Verbindungen unbekannter Konstitution immer schwieriger. Die Gruppe der Gerbstoffe ist bereits recht aufgelöst. Einiges Zusammenfassendes über diese wird erst bei den Depsiden und Glucodepsiden zu sagen sein, da sich die wichtigsten und charakteristischsten Vertreter der Gerbstoffe als solche Verbindungen erwiesen haben. Etwas ganz Ähnliches gilt für die charakteristischen Flechtenstoffe. Die Zahl der wichtigeren Bitterstoffe, die hier noch einzureihen sind, ist auch gering. Es wird hier einiges über das den Harzen Gemeinsame gesagt, obwohl auch deren Komponenten zum guten Teil als Ester zusammengesetzter Art sind. Aber die technisch wichtigsten Bestandteile sind doch die Harzsäuren selbst. Dieses Beispiel der Harze kann uns auch zeigen, wie trügerisch eine Einteilung auf Grund der auffallendsten chemischen Merkmale, der sauren, basischen oder indifferenten Natur der Verbindungen, sein kann. Viele der als Säuren angesprochenen Harzstoffe sind in Wahrheit Phenole, während selbst die sogenannten Resinole d. h. Harzalkohole, sich zum Teil bereits als Phenolcarbonsäuren entpuppt haben. Indifferente Verbindungen sind mitunter nur verkappte Säuren (Lactone) oder Ester. Scheinbar mehrwertige Alkohole hatten sich als Glukoside einwertiger entlarven lassen (s. Phytosteroline).

Wir beginnen mit der Aufzählung der Gruppen der Kohlenwasserstoffe, reihen daran die alkoholischen bzw. phenolischen und oxydischen Verbindungen unbekannter Stammsubstanz an, um sodann im Anschluß an die phenolischen, sauren Harzbestandteile die Harze und insbesondere die Harzsäuren zu besprechen. Die meisten der Verbindungen unbekannter Konstitution sind Säuren; wir können natürliche Übergänge aufzeigen, die von den Harzsäuren zu den Harzbitterstoffen und anderen Bitterstoffen führen, die sich von Säuren oder Lactonen in der Regel ableiten; von diesen führen Beziehungen zu den Flechtenstoffen und Flechtensäuren, zu den Säuren der Pilze usw. An die charakteristischen Bestandteile des Korks und der Kutikula reihen wir die Huminsäuren, an diese die gefärbten dunklen Produkte, die als (Phyto-)Melanine und als Phlobaphene bezeichnet werden, um so zu den eigentlichen Farbstoffen der Bakterien, Pilze und höheren Pflanzen überzuleiten.

Alle diese Verbindungen sind aus C, H und O aufgebaut und daher meist von saurer Reaktion. Stickstoffverbindungen sind nur einige wenige in diesen Gruppen zu erwähnen und auch diese wenigen scheinen eigentlich den zusammengesetzten Verbindungen anzugehören (N-haltige Harzanteile, Algen- und Bakterienfarbstoffe). Die stickstoffhaltigen Verbindungen un-

bekannter Stammsubstanz sind, von diesen Ausnahmen abgesehen, alle wahre Alkaloide (s. S. 220). Hier finden wir die größte Anzahl näher beschriebener Verbindungen, deren Zugehörigkeit zu konstitutiv bekannten Pflanzenstoffgruppen sich nicht angeben läßt.

Schwefelhaltige Verbindungen sind hier nur ausnahmsweise zu nennen. Schwefelhaltige Huminstoffe gehören nicht zu nativen Pflanzenstoffen. Mehrere höhere Disulfide sind im Asafötidaöl aufgefunden worden. Die Verbindung $C_7H_{14}S_2$ bildet 45 % des Rohöls, $C_{11}H_{20}S_2$ 26 %, in geringen Mengen außerdem die Verbindung $C_8H_{16}S_2$ und $C_{10}H_{18}S_2$. Die Verbindungen sind optisch aktive Öle von sehr unangenehmem Geruch (Semmler 1892). Im ätherischen Öle der Bubimbirinde von Scorodophloeus Zenkeri, einer in Kamerun wachsenden Leguminose, fand Hartwich (1902) Schwefel, aber keinen Stickstoff. Über die Substanz, die jedenfalls den höchst unangenehmen Geruch des Öls verursacht, ist nichts Näheres bekannt.

In unserer Einteilung berücksichtigen wir also in erster Linie als das sicherste chemische Merkmal die Elementarzusammensetzung, dann die chemischen Funktionen, schließlich äußere Eigenschaften wie Geschmack (Bitterstoffe) oder Farbe (Huminstoffe, Melanine, Farbstoffe) oder die Art des Auftretens (Korksubstanzen, Flechten-, Pilzstoffe).

Kohlenwasserstoffe.

Die meisten natürlichen Kohlenwasserstoffe gehören der hydroaromatischen Gruppe der Terpenkörper an und zwar haben wir sowohl eigentliche Terpene, wie Sesquiterpene, ferner das diesen nahestehende Azulen, sowie Diterpene und Polyterpene (Kautschukarten) kennen gelernt. Von weit untergeordneter Bedeutung sind die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (s. S 144), unter denen einige ungesättigte den Terpenen nahestehen. Noch sehr wenig bekannt ist über Kohlenwasserstoffe, denen wahrscheinlich das cyklische Gerüst der Sterine zukommt. Unter den aromatischen Verbindungen haben wir im Cymol, Styrol und Naphtalin natürliche Kohlenwasserstoffe genannt.

Hier wären nun noch die sauerstofffreien Carotene zu nennen, die aber besser im Zusammenhang mit den Carotenen der Xanthophyllgruppe unter den Farbstoffen von unbekannter Stammsubstanz zu beschreiben sind.

Alkoholische Verbindungen und Harzkomponenten.

Eine ganze Anzahl höhermolekularer Alkohole, die teils als solche, teils als Ester der Essigsäure, Zimtsäure usw. natürlich auftreten, stehen in der Mitte zwischen Phytosterinen, Polyterpenen und den ausgesprochenen Harzalkoholen, die man nach Tschirch als Resinole zu bezeichnen pflegt. In der letzteren Gruppe scheint der aromatische Charakter (siehe

Resinole des Guajacharzes S. 177) zu überwiegen. Die unzweifelhaften genetischen Beziehungen sind mangels genügenden Einblicks in die Konstitution noch unklar. Der Zusammenhang zeigt sich namentlich durch ganz ähnliche Farbenreaktionen (Phytosterinreaktionen). Einige dieser, besonders den Sterinen, namentlich dem Sitosterin ähnlicher Alkohole, sind schon genannt worden (s. S. 165). Die chemische Individualität solcher Alkohole wird immer fraglicher, da die Nachprüfung bereits in vielen Fällen gezeigt hat, daß es sich um mehr oder weniger verunreinigtes Sito- oder Brassicasterin, Amyrin oder Lupeol gehandelt habe. Zu diesen problematischen Alkoholen können z. B. noch gezählt werden: die Lactucerole, als Acetate im Milchsaft von Lactuca virosa, das dem Lupeol ähnliche Alcornol der Alcornocorinde, das von Likiernik (1891) beschriebene Phasol der Samenschalen der Bohne.

Unter diesen zwischen Terpenalkoholen, Sterinen und Harzalkoholen stehenden Verbindungen sind am verbreitetsten die meist als Harzalkohole bezeichneten Amyrine (s. S. 167). Sie sind früher nur aus Elemiharzen isoliert worden, finden sich aber sowohl frei wie als Ester auch in andern Harzen und Balsamen. Die Formel $C_{30}H_{50}O$ charakterisiert sie als Triterpenalkohole; gleichzeitig sind sie den Sterinen der Stigmasteringruppe isomer, insofern die Entscheidung, ob die Formel H_{48} oder H_{50} zu gelten hat, nicht gefällt ist.

α-Amyrin, F. 181°, im Elemiharz. Identisch mit dem Ilicylalkohol von Personne (1884) aus Ilex aquifolium (Jungfleisch und Leroux 1908). Das kristallinische Antiarharz von Kiliani (1896) ist mit α-Amyrincinnamat identisch (Cohen 1908). β-Amyrin, F. 197°, im Elemiharz, als Acetat im afrikanischen Kautschuk, identisch mit Ficocerylalkohol (s. S. 112); das Acetat ist nach Cohen (1907) identisch mit dem α-Balalban aus Balata von Tschirch.

Außer diesen sind verschiedene andere Amyrine von Elemiarten beschrieben. Isomere Verbindungen dürften auch sonst auftreten. So ist das β-Balalban der Balata von Tschirch und Schereschewski (1905) nach Cohen das Acetat einer Verbindung $C_{30}H_{50}O$. Den Amyrinen ähnlich ist das Paltreubin, $C_{30}H_{50}O$, von Jungfleisch und Leroux (1906), ferner das Euphorbon des Euphorbiumharzes. Heiduschka und Wallenreuter (1915) fanden im Öl der Strychnosnüsse neben Phytosterin einen Alkohol $C_{32}H_{54}O$, F. 99°, einen zweiten $C_{35}C_{60}O$, F. 188°, der sich durch Oxydation zu Oxyamyrin abbauen ließ.

Die ältere wie die neuere Literatur kennt ferner mehrere sauerstoffreichere, im übrigen ähnliche Verbindungen. So wurde im Manilaelemi der zweiwertige Alkohol Brein, $C_{30}H_{50}O_2$ gefunden (Vesterberg 1906). Diesem isomer ist wahrscheinlich das Faradiol in den Blüten des Huflattichs (Klobb 1909); s. auch Cerin (Korksubstanzen) und Sterine der Olivenblätter. In der Wurzelrinde von Calotropis gigantea fanden Hill

und Sirkar (1915) zwei phytosterinartige Alkohole als Ester der Isovaleriansäure: Mudarin, $C_{30}H_{48}O_2$, F. 176°, und Akundarin, $C_{38}H_{62}O_2$, F. 215°. Ähnliche Verbindungen enthält die Ditarinde von Alstonia scholaris (Echicerin, $C_{30}H_{48}O_2$ u. a. Jobst und Hesse 1875). Zweiwertige Alkohole sind ferner das Arnidiol, $C_{28}H_{46}O_2$, der Blüten von Arnica montana (Klobb 1904), das Onocerin (Onocol) der Wurzel von Ononis spinosa, $C_{26}H_{44}O_2$. Das Casimirol, $C_{27}H_{48}O_2$, (Bickern 1903) verhält sich ganz wie ein Phytosterin. Ein einwertiger Alkohol ist das von Seifert (1894) aus dem Wachs der Beeren der Weintrauben gewonnene Vitin, $C_{20}H_{32}O_2$. Auch im Fruchtwachs der Zwetschken, Schlehen, Äpfel, Birnen, Preißelbeeren sollen vitinähnliche Verbindungen vorkommen. Im Fruchtwachs der Traubenbeeren auch das Oenocarpol, $C_{26}H_{39}(OH)_3 \cdot H_2O$ (Étard 1892).

In einzelnen Fällen dürften solchen Alkoholen zu hohe Molekularformeln gegeben worden sein. Das Urson in den offizinellen Bärentraubenblättern und in Pirolaarten wurde als $C_{30}H_{48}O_3$ formuliert; van Itallie (1918), der es in Empetrum nigrum fand, gibt ihm die Formel $C_{10}H_{16}O$. Das Betulin, Birkencampher, seit 1788 bekannt, in reichlicher Menge in der Birkenrinde, ist nach Traubenberg (1912) nicht $C_{30}H_{60}O_3$, sondern $C_{24}H_{38}(OH)_2$; es gibt sterinähnliche Reaktionen.

Vielleicht gehören die folgenden höheroxydierten Verbindungen einer natürlichen Gruppe an: Fagarol, $C_{20}H_{18}O_6$, aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides, F. 127° (Prieß 1910). Geruch- und geschmacklose Nadeln, Sterinreaktionen. Sesamin[1], wahrscheinlich $C_{20}H_{20}O_6$, einer der unverseifbaren Anteile des Sesamöls, aber nicht Träger der charakteristischen Farbenreaktion desselben (Baudouinsche Reaktion). Nadeln, F. 123°, verursacht die Rechtsdrehung des Öls. Die Rotfärbung mit Furfurol und Salzsäure ist bedingt durch die Anwesenheit eines phenolischen Öls, das sich zum Sesamol abbauen läßt, welches mit dem Methylenäther des Oxyhydrochinons identisch sein soll. Mangostin[2], $C_{23}H_{24}O_6$, entdeckt von Schmid 1855, im Harz der Fruchtschalen von Garcinia mangostana. Enthält zwei phenolische Hydroxyle. Hellgelbe Nadeln, F. 181°. Im flüchtigen Öl der Knollen von Kaempferia ethelae ist ein Keton der Formel $C_{24}H_{28}O_4$ enthalten. F. 102°.[3]

Den oben genannten mehrwertigen Alkoholen stehen offenbar einige Resinole nahe. So nennt Tschirch die Harzalkohole, eigentlich Harzphenole ohne Gerbstoffcharakter, zum Unterschied von den Resinotannolen. In der sogenannten Guajacharzsäure haben wir bereits

---

1) Heiduschka, 8. Intern. Kongreß f. ang. Chemie **11**. 13. — Chem. Zentr. 1913. II, 531.

2) Hill, Journ. Chem. Soc. **107**. 595 (1915).

3) Goulding u. Roberts, Journ. Chem. Soc. **107**. 314 (1915).

(s. S. 177) einen Vertreter dieser Gruppe kennen gelernt. Zunächst soll aber einiges Allgemeines über die Harze vorausgeschickt werden.

Harze.

Literatur: A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. 2. Aufl. 1906.
K. Dieterich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie. 1900.

Harze und Balsame sind alte Bezeichnungen für gewisse Anteile pflanzlicher Sekrete. Unter Balsamen versteht man Lösungen von Harzen in ätherischen Ölen. Die Harze gehören keiner bestimmten chemisch definierbaren Gruppe von Pflanzenstoffen an, sind vielmehr Gemische einfacher und zusammengesetzter Verbindungen (Ester), die zum Teil bereits in anderen Gruppen beschrieben wurden. Wohlbekannte Harzbestandteile sind z. B. einige verbreitete aromatische Säuren, wie Benzoesäure, Zimtsäure, die mit den spezifischen Harzalkoholen meist verestert auftreten; ferner Alkohole, wie Zimtalkohol, aliphatische Säuren, wie Essigsäure, Bernsteinsäure[1], Aldehyde, wie Vanillin, vor allem aber viele Terpene. In den technischen Harzen kommen außerdem noch viele Stoffe vor, die der eigentlichen Harzsubstanz nicht zugezählt werden können und als Verunreinigungen in das Harz gelangen, so besonders Eiweißstoffe, Zucker, Bitterstoffe. Eine scharfe Grenze zwischen diesen und den eigentlichen Harzkomponenten läßt sich aber nicht ziehen, was auch in der Einteilung der Harze, wie sie von Tschirch, dem ausdauerndsten Bearbeiter dieses schwierigen Gebietes (seit 1890), vorgenommen wurde, zum Ausdruck kommt. Nach Tschirch unterscheidet man nämlich je nach dem Vorkommen oder Vorwiegen gewisser Anteile: 1. Resinotannol- oder Tannolharze (Tannolresine), 2. Resenharze, 3. Resinolsäureharze, 4. Resinolharze, 5. Aliphatoresine, 6. Chromoresine, 7. Enzymoresine, 8. Glucoresine und 9. Lactoresine. Vom praktischen Standpunkt werden die Harze eingeteilt in: 1. Hartharze, wie Benzoe-, Dammarharz, Elemi, Drachenblut, Fichtenharz, Guajacharz, Schellack. Sie enthalten wenig oder kein ätherisches Öl. 2. Balsame, wie Peru-, Tolu-, Kopaiva-, Gurjun-, Canadabalsam, Storax, Terpentin. 3. Gummi- oder Schleimharze, mit gummiartigen, in Wasser löslichen Stoffen entweder ohne ätherisches Öl, wie Gummigutt, oder mit solchem, wie Galbanum, Ammoniacum, Asa foetida und die härteren Olibanum, Myrrha, Opoponax. Schließlich 4. Fossile oder Erdharze, wie die Kopale und der Bernstein. Weiter werden mitunter den Harzen auch konzentrierte Pflanzensäfte mit äußerlich ähnlichen Eigenschaften zugezählt, wie Aloe, Katechu, Kino; eingetrocknete Milchsäfte, wie Euphorbium, Lactucarium, Kautschuk-

1) Im Stocklack, dem durch den Stich der Lackschildlaus erzeugten, harzig erstarrten Saft verschiedener Pflanzen, ist von Farner (1899) die Aleuritinsäure angegeben worden, die eine Dioxytridecylsäure, $C_{13}H_{26}O_4$, $C_{12}H_{23}\cdot(OH)_2\cdot COOH$, sein soll.

arten. Gewisse künstliche oder natürliche, meist unerwünschte Umwandlungen von Verbindungen bezeichnet man als Verharzung, besonders die Umwandlung von Aldehyden unter dem Einfluß von Alkalien. Ähnliche Prozesse werden jetzt auch zur Gewinnung synthetischer Harze technisch durchgeführt. Ob solche künstliche Harze mit den natürlichen (Harzsäuren) konstitutive Verwandtschaft haben, ist nicht bekannt. Vom physiologischen Standpunkt unterscheidet man die normalen oder physiologischen Sekrete, wie sie in den sogenannten Überwallungsharzen der Coniferen auftreten, und die erst nach Verwundung entstehenden pathologischen Sekrete. Beide sind recht verschieden zusammengesetzt. Die spezifischen Harzbestandteile (Harzsäuren) sind mehr Komponenten der Verwundungssekrete, die Überwallungsharze dagegen sind vornehmlich aus einfacheren aromatischen Verbindungen zusammengesetzt. So enthält z. B. das Überwallungsharz der Zirbe (Pinus cembra) nach Bamberger und Klimburg[1]: Kaffeesäure, Ferulasäure, Vanillin, kein Resinol. Andere Überwallungsharze, wie jenes der Kiefer und Lärche, enthalten Ester solcher aromatischer Säuren mit Resinolen.

Die Harze bilden amorphe, oft durchsichtige oder doch durchscheinende spröde Massen von muscheligem Bruch. Sie sind von fester bis halbfester Beschaffenheit, unlöslich in Wasser, ungleich löslich in Alkohol, löslich in Terpentinöl, Äther und andern organischen Lösungsmitteln. Die meisten Bestandteile sind in verdünnten Alkalien löslich und werden durch Säurezusatz wieder ausgeflockt.

Nicht nur die Systematik der Harze selbst, auch die ihrer Komponenten ist noch recht unvollkommen. Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist die Einteilung der spezifischen Harzbestandteile in Resinole, Resinolsäuren (Harzsäuren), Resinotannole und Resene mit manchen Ungenauigkeiten verbunden. Zu den ersten chemischen Beobachtungen an Harzen (s. auch S. 2) gehört die beim Behandeln mit Salpetersäure gefundene Bildung von Pikrinsäure (Lichtenstein 1799), wodurch der aromatische Charakter derselben, wie wir heute sagen, zum Vorschein kam. Zu Anfang des 19. Jahrhunderts haben größere Arbeiten über Harze veröffentlicht: Braconnot 1808, Gay-Lussac und Thénard (1810) und besonders Unverdorben (1827). Durch die Einführung der Kalischmelze (Hlasiwetz u. Barth 1865) ist die Konstitutionsermittlung wesentlich gefördert worden. Auf diese Weise sind manche phenolischen Kerne der Harzkomponenten ermittelt worden. Die Stammkohlenwasserstoffe der spezifischen mehrcyklischen Komponenten (Harzsäuren) sind aber bisher noch nicht mit genügender Sicherheit erkannt.

Die eigentlichen Harzkomponenten sind meist kohlenstoffreiche und sauerstoffarme Verbindungen. Außerdem enthalten sie nur Wasserstoff;

1) Bamberger u. Klimburg, Monatsh. f. Chem. **38**. 457 (1917).

Stickstoff dagegen nicht, doch wurde ausnahmsweise solcher in Harzen gefunden. Der von Gordokow (1900) nachgewiesene Stickstoff entstammt wahrscheinlich nur Verunreinigungen. Andererseits hat Tschirch (1905) darauf hingewiesen, daß die sogenannten Gummiharze wie Japanlack, Asa foetida, Myrrha, Opoponax, Galbanum Pyrrolderivate einschließen, deren Stickstoff nach der üblichen Probe nach Lassaigne nicht nachweisbar ist, weshalb dieser Stickstoffgehalt bis dahin übersehen worden war. Allerdings entstammt dieser Stickstoff wahrscheinlich einem Proteinrest (des Gummienzyms?). Neuerdings haben Hill und Sirkar (1915) aus der Wurzelrinde von Calotropis gigantea einen harzartigen Körper gewonnen, der nach mehrfacher Umfällung die Zusammensetzung $C_{34}H_{47}O_{12}N$ zeigte und der beim Erhitzen mit Lauge Ammoniak entwickelte.

Resinole und Resinotannole.[1] Als Resinotannole bezeichnete Tschirch eine Anzahl Harzkomponenten, die sich von den Resinolen durch einige Farbreaktionen unterschieden, die an jene von Gerbstoffen erinnerten (mit Eisensalzen, Bichromat, Bleiacetat). Einige isomere Verbindungen wie die Resinotannole von Aloeharzen, der Asa foetida entsprachen der Formel $C_{22}H_{26}O_6$. Tschirch hatte diese Verbindungen als Umwandlungsprodukte von Gerbstoffen angesehen, die ihrerseits durch weitere Umwandlungen in die Resinole übergehen sollten. Nach den neueren Untersuchungen von Reinitzer (1914) sind aber die Resinole sicher das Primäre und die Resinotannole sind sekundäre Umwandlungsprodukte derselben. Sie entstehen teils von selbst durch Sauerstoffaufnahme, teils während der verschiedenen chemischen Operationen, die zu ihrer Isolierung verwendet werden. Sie sind dementsprechend auch sauerstoffreicher als die Resinole. Der Gerbstoffcharakter ist bei einigen nur wenig ausgeprägt. Die Gerbstoffe bilden gleich den Harzen eine so wenig chemisch einheitlich definierbare Gruppe, daß mit diesem Hinweis auf die Gerbstoffnatur auch wenig gesagt ist.

Resinole. Das erste Resinol dürfte von H. Körner (1880) aus dem Styrax erhalten worden sein. Er gab seinem β-Storesin die Formel $C_{30}H_{48}O_3 \cdot H_2O$, die in $C_{30}H_{50}O_4$ zusammengezogen, sehr gut mit den Formeln übereinstimmt, die man nun für die Resinole der Sumatra- und Siambenzoe gefunden hat. Zinke und Lieb[2] finden für das Siaresinol aus Siambenzoeharz die Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O_4$ und halten es entgegen der Annahme von Reinitzer[3] als mit dem Benzoeresinol von Lüdy (1893) identisch. d-Sumaresinol, $C_{30}H_{48}O_4$, aus Sumatrabenzoe, F. 298°. Die Formeln lassen eine nahe Verwandtschaft mit den früher genannten Alkoholen der Amyringruppe voraussehen. Es handelt sich

1) Siehe auch Tschirch, Schweizer. Apoth.-Zeitung **57**. 61 (1919).
2) Zinke u. Lieb, Monatsh. f. Chemie **39**. 95, 219 (1918).
3) Reinitzer, Arch. d. Pharm. **252**. 341 (1914).

übrigens hier nicht ausschließlich um Alkohole, vielmehr enthält das d-Siaresinol eine Carboxylgruppe und läßt sich in folgender Weise auflösen: $C_{26}H_{40}O_2 \cdot C_3H_7 \cdot COOH$. Der Verbindung gebührt daher der Name Siaresinolsäure. In der Sumatrabenzoe ist daneben ein l-Benzoresinol, wahrscheinlich $C_{29}H_{44}O_4$ vorhanden. In der Siambenzoe ist ein Lubanol genanntes Resinol von Reinitzer angegeben worden. Alle diese Verbindungen sind in der Hauptsache im Harz an Benzoesäure oder Zimtsäure gebunden.

Von den übrigen bisher beschriebenen Resinolen, seien nur noch die etwas besser studierten Pinoresinol und Lariciresinol genannt. Ersteres $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ im Überwallungsharz von Pinus laricio, Lariciresinol, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$ in jenem der Lärche. Weiße Kristalle, F. 169. Dürfte mit den Resinolen des Guajacharzes nahe verwandt sein. Die Zinkstaubdestillation liefert neben Guajacol auch Naphtalin und Methylnaphtalin (Bamberger u. Klimburg).

Resene. Als Resene bezeichnet Tschirch die in Alkalien unlöslichen Harzbestandteile, die meist sehr sauerstoffarm sind, gegen chemische Agentien sehr widerstandsfähig sich erweisen und nicht hydrolytisch gespalten werden können. Es handelt sich also um keine Ester (Resine) auch nicht um Laktone. Der Sauerstoff gehört weder alkoholischen oder phenolischen Hydroxylgruppen noch Carbonsäureestern an. Sie kristallisieren fast niemals, zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse gegenüber organischen Solventien wie die Harzalkohole und -säuren; die Farbenreaktionen ähneln denen der Sterine. Die Zusammensetzung ist meist unsicher. Resene treten besonders reichlich in Dipterocarpaceen (Dammarharz), dann bei Burseraceen (Myrrha), Coniferen (Canadabalsam) auf. Als Beispiele seien genannt: Resene des Dammarharzes: $C_{11}H_{17}O$ (?) und $C_{31}H_{52}O$; Abietoresen, $C_{19}H_{30}O$, F·168 zu ca 15 % im Terpentin von Abies pectinata; Canadoresen, $C_{21}H_{40}O$, F·170° im Canadabalsam; Dracoresen, $C_{26}H_{44}O_2$ F·74°, im Palmendrachenblut, Dracoalban, $C_{20}H_{40}O_4$.

Harzsäuren, Resinolsäuren. Abietinsäure[1], $C_{20}H_{30}O_2$, ist ihrer technischen Bedeutung wegen die weitaus am besten untersuchte Harzsäure. Bei der Destillation des Terpentins bleibt als fester Rückstand das Kolophonium zurück. Dieses besteht im wesentlichen aus Abietinsäure, d. h. es enthält neben Verunreinigungen von Resenen Harzsäuren, die sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden und die entweder als Abietinsäure schlechtweg, bzw. als Abietinsäuren bezeichnet werden, oder aber besondere Namen erhalten haben wie Pimarsäure, Sylvinsäure, usw. Nach Ellingson (1914) bildet eine in 10%iger Ausbeute nach

1) P. Levy, Zeitschr. f. anorg. Chem. **81**. 145 (1913). — P. Pooth, Farbenzeitung **20**. 1056 (1915). — D. Johansson, Ark. f. Kemi, 1917.

vielfacher Umkristallisation aus Kolophonium erhaltene Abietinsäure farblose, durchschimmernde dreieckige Blättchen, die bei 150—152° schmelzen (bei sehr langsamem Erhitzen). Die Schmelzpunkte werden sehr ungleich angegeben (100—182°, mehrfach um 165°). Es wurden verschiedene Modifikationen mit ungleichem Schmelzpunkt und ungleichem optischen Drehungsvermögen beschrieben (Tschirch).

Beim Erhitzen mit Schwefel geht die Abietinsäure in Reten über (Vesterberg 1903). Reten, $C_{18}H_{18}$, ist ein Methylisopropylphenanthren. Die Abietinsäure erscheint auch durch diese Methyl- und Isopropylgruppe mit den Terpenkörpern verwandt. Ob in der Abietinsäure selbst der Reten-(Phenanthren-)kern vorgebildet ist, ist noch nicht ganz sicher, aber doch sehr wahrscheinlich. Die bisher für die Abietinsäure vorgeschlagenen Konstitutionsformeln sind noch recht unsicher. Am besten wird den Tatsachen jene von Easterfield und Bagley (1904) gerecht, die sich aber auf die jetzt verlassene Formel von Mach $C_{19}H_{28}O_2$ stützt und die Abietinsäure als eine Dekahydroretencarbonsäure erscheinen läßt: $C_{14}H_{17}\cdot(CH_3)\cdot(C_3H_7)\cdot COOH$. Abietinsäure muß noch um eine Methylgruppe mehr enthalten. Reten selbst sowie sein Perhydroderivat, der Fichtelit, $C_{18}H_{32}$, sind in Torflagern gefunden worden.

Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, im französischen Kolophonium von Pinus maritima. Inaktiv. Es sind sehr viele Isomere beschrieben worden, so die rechtsdrehende Dextropimarsäure[1], die linksdrehende Lävopimarsäure. Im Harz von Picea vulgaris fand Binder (1915) 6 isomere Piceapimarsäuren.

Weitere Isomere sind: Sylvinsäure, Isosylvinsäure, Sapinsäuren, Kolophonsäuren, Laricinolsäure, Canadolsäure; die meisten dieser Säuren sind von Tschirch und dessen Schülern beschrieben worden. Ebenso eine Reihe weiterer Säuren von kleinerem und von größerem Molekulargewicht. Die Einheitlichkeit der meisten erscheint fraglich, da sie bei erneuerten Untersuchungen in mehreren Fällen als Gemische erkannt wurden. So fanden Tschirch und de Jong (1915) bei einer neuerlichen Untersuchung des Bernsteins (Succinit), daß die von Tschirch und Aweng (1894) beschriebene Succinoabietinsäure $C_{80}H_{120}O_5$ sich durch ein Ausschüttelverfahren in mehrere Fraktionen zerlegen läßt: Succoxyabietinsäure, $C_{20}H_{30}O_3 = C_{18}H_{29}(CO)COOH$, Succinoabietinolsäure, $C_{40}H_{60}O_5$; letztere kann durch alkoholische Lauge gespalten werden in Succinosylvinsäure, $C_{24}H_{36}O_2$, Succinoabietol, $C_{20}H_{30}O_2$, und Borneol, $C_{10}H_{18}O$.

Abietinsäure, Pimarsäure usw. sind bisher stets nur bei Nadelhölzern aufgefunden worden. Nach M. Henze (1916) sollen die beiden genannten Säuren aber auch im Styrax auftreten. Wie Tschirch be-

1) Siehe auch Tschugaeff u. Teearu, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 1769 (1913).

merkt, fand er in reinem Styrax bisher von freien Säuren immer nur Zimtsäure, dagegen wird neuerdings der Styrax vielfach mit Coniferenterpentin verfälscht, womit Henzes Befund seine Erklärung finden sollte.

Von neuerdings untersuchten Harzsäuren sei noch die Betuloretinsäure genannt, der Grasser (1916) die Formel $C_{36}H_{62}O_5$ gibt und die eine Ketodicarbonsäure darstellt. Sie kommt in den Birkenblättern in Form des Butylesters vor.

Der wirksame Bestandteil des gefährlichen Purgiermittels Crotonöl ist nicht, wie man früher meinte, eine Fettsäure, sondern das Crotonharz, nach Dunstan und Bole (1895) $C_{13}H_{18}O_4$. R. Böhm (1915) beschreibt es als ein fast farbloses bitteres Pulver, $C_{36}H_{54}O_9$, das bei der Spaltung mit Alkali Ameisen-, Essig-, Isobutter- und Tiglinsäure liefert.

Auch bei Pilzen sind eigenartige Harzstoffe gefunden worden. Der Lärchenschwamm (Polyporus officinalis) verdankt seine abführende und schweißtreibende Wirkung seinen bereits seit 1804 untersuchten harzartigen Bestandteilen, unter denen die kristallisierende Agaricinsäure, $C_{22}H_{40}O_7 + 1^1/_2HO$, F. 142°, linksdrehend, zu Stearinsäure abgebaut werden kann und nach Thoms und Vogelsang (1907) als eine dreibasische, der Zitronensäure homologe Säure aufzufassen ist, der vielleicht die folgende Struktur zukäme: $C_{16}H_{33}-CH(COOH)-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$.

Reich an Harz sind einerseits die Milchlinge (Lactaria), dann die baumbewohnenden Polyporeen. Die Harze sind vielfach die Ursache des scharfen, brennenden, pfefferähnlichen Geschmacks der Pilze.[1]

Manche Harze zeichnen sich auch durch ihren ausgesprochenen bitteren Geschmack aus. Das gilt z. B. auch von dem die Hauptmenge des Polyporusharzes bildenden roten, amorphen Harz. Eines der bekanntesten und technisch wichtigsten Beispiele aber, das den Übergang zu den Bitterstoffen im engeren Sinne vermitteln soll, bildet das Hopfenharz. Im harzigen Sekret der Lupulindrüsen des Hopfens (Humulus lupulus) sind zwei kristallisierende phenolische Verbindungen enthalten, die fälschlich als Säuren bezeichnet wurden, die die Träger des bitteren Geschmackes und der antiseptischen Eigenschaften sind:

Humulon[2], α-Hopfenbittersäure, $C_{21}H_{30}O_5$, geruchlos, nicht giftig. Stark linksdrehend. Mit Alkalien in alkoholischer Lösung findet folgende Spaltung statt:

$$\underset{\text{Humulon}}{C_{21}H_{30}O_5} + 2\,H_2O = \underset{\text{Humulinsäure}}{C_{15}H_{22}O_4} + \underset{\text{Isobutyraldehyd}}{C_4H_8O} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH}$$

1) E. Herrmann, Pharmaz. Zentralhalle **58**. 437 (1917). — **59**. 111 (1918).
2) W. Wöllner, Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 780 (1916).

Lupulon, Lupulinsäure, β-Hopfenbittersäure, $C_{25}H_{36}O_5$, verhält sich ähnlich.

Bitterstoffe.

Eine beträchtliche Anzahl von Pflanzenstoffen wird jetzt noch unter der Bezeichnung Bitterstoffe zusammengefaßt. Es sind dies stickstofffreie, bitter schmeckende Verbindungen, die zu wenig in ihrem chemischen Bau erforscht sind, um sie bestimmten chemischen Gruppen unterordnen zu können. Die Zahl der bitteren Pflanzenstoffe ist ungleich größer. Besonders unter den physiologisch wirksamen, mehr oder weniger giftigen Verbindungen trifft man sehr viele bittere, namentlich unter den Alkaloiden und Glukosiden. Von Alkaloiden sind besonders bitter: Aconitin, Atropin, Chinin, Cinchonin, Cocain, Curarin, Cytisin, Lupinin, Morphin, Spartein, Strychnin. Unter den Glukoalkaloiden das Achillein. Unter den Glukosiden: Absinthin, Adonidin und Adonin, die Aloine, Antiarin, Colocynthin, Convallamarin, Coriamyrthin, Curangin, Cymarin, Elaterin, Gentiamarin, Gentiopikrin, Pinipikrin, Primulin, Sennapikrin, die Glukoside der Meerzwiebel, das Pikroerythrin aus dem Erythrin. Unter den aromatischen Verbindungen Tyrosol, Cubebin und viele andere. Ferner sind bereits erwähnt worden das Cicutoxin unter den Pyronderivaten, Santonin, Artemisin, Anemonin unter den hydroaromatischen Verbindungen. Die letzteren Verbindungen sind vielfach früher als Bitterstoffe bezeichnet worden. Sie sind auch Lactone, wie eine ganze Anzahl von Pflanzenstoffen, die man als Bitterstoffe im engeren Sinne bezeichnen könnte. So ist es nicht ausgeschlossen, daß auch bei weiterem Fortschritt in der Konstitutionsaufklärung eine gewisse Anzahl von Verbindungen als eine natürliche Gruppe wird beibehalten werden können. Eine Anzahl bitterer Pflanzenstoffe sind spezifische Flechtensäuren, andere sind, wie wir bereits erwähnt haben, Harzbestandteile, einzelne sind auch Ester. Das gilt außer von mehreren Alkaloiden (s. o.) z. B. auch vom Laserpitin. Eine ganz eigenartige Verbindung, der typischeste Vertreter der Bitterstoffe, ist das

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, neben dem Cocculin (Anamirtin) in den Kokkelskörnern, den Früchten von Menispermum Cocculus (Anamirta paniculata). Es ist eine ungemein leicht in zwei nahe verwandte Dilactone, Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6$, und Pikrotin, $C_{15}H_{18}O_7$, zerfallende Verbindung. Die von Angelico[1] vorgeschlagenen Konstitutionsformeln sind verfrüht aufgestellt.[2] Nadeln, F. 200°; linksdrehend. Sehr giftig.

Viele der Bitterstoffe, auch Pikrotoxin, sind besonders Fischen gegenüber äußerst giftig. Zu disen „Fischgiften" gehört z. B. von den

1) Angelico, Gazz. chim. ital. **42**. II. 540 (1912).

2) P. Horrmann, Annal. d. Chem. **411**. 273 (1916). — Sielisch, ebd. **391**. 1 (1912). — P. Horrmann u. Wächter, Ber. d. d. chem. Ges. **49**. 1554 (1916).

neuerdings wieder untersuchten Pflanzenstoffen das Derrin (Derrid) von Derris (Pongamia) elliptica und anderen verwandten Leguminosen (Lenz 1911). Von den übrigen Bitterstoffen seien noch genannt: Podophyllotoxin, $C_{15}H_{14}O_6 + 2H_2O$, der wirksame Bestandteil des offizinellen Podophyllins, des harzigen Extrakts aus dem Rhizom von Podophyllum peltatum und P. emodi (Berberidaceen). Nadeln. F. 157° (wasserfrei). Wirkt durch Darmreizung abführend. Lacton. Linksdrehend. Vielleicht ein γ-Pyronderivat (Dunstan u. Henry 1898). Peucedanin, $C_{15}H_{14}O_4$, Prismen, F. 109°, und Oxypeucedanin, $C_{13}H_{12}O_4$, F. 142°, Lacton, aus dem Rhizom von Peucedanum offic., Umbelliferen (Herzog u. Krohn 1909). Pimpinellin, $C_{13}H_{10}O_5$, Nadeln, F. 119°, aus der Wurzel von Pimpinella saxifraga, Umbellif. (Tunmann 1914). Andrographolid, $C_{20}H_{30}O_5$, von Andrographis paniculata, Acanthaceen, F. 218°, linksdrehend, ungesättigtes Lacton (Gorter 1914). Marrubiin, $C_{21}H_{28}O_5$, im Kraut der Labiatae Marrubium vulgare. Nadeln, F. 155°. Rechtsdrehend. Wahrscheinlich ein γ-Lacton (Gordin 1909).

Den Lacton-Bitterstoffen lassen sich einige charakteristische Bestandteile der Flechten anreihen, die ebenfalls sehr bitter schmecken und zum Teil auch als Lactone erkannt wurden. Dies gilt z. B. von der Lobarsäure aus Parmelia saxalis, die nach O. Hesse das Lacton der Usnetinsäure ist, vom Pulvinsäureanhydrid, dem Atranorin, Lecasterid.

Flechtenstoffe.

Literatur: O. Hesse, Biochem. Handlex. Bd. 7 (1910). — Journ. f. prakt. Chem. **83. 92. 93. 94** (1910—1916).

Zopf, Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer und pharmakologischer Beziehung. 1907.

In den Flechten sind bisher an 200 diesen allein eigentümliche Verbindungen gefunden worden, die, wenn man von einigen Kohlenhydraten absieht, zumeist Säuren bzw. Anhydride oder Lactone von Säuren sind. Die größere Hälfte gehört der aromatischen Reihe an. Bei den aromatischen Verbindungen sind einige besser bekannte Flechtensäuren bereits beschrieben worden, ebenso einige Spaltungsprodukte zusammengesetzter Flechtenstoffe. Eine Anzahl Flechtenstoffe erwiesen sich nämlich als anhydritische Ester; diese selbst werden später unter den Depsiden zu besprechen sein. Eine weitere Gruppe schließt sich den Antrachinonfarbstoffen an (s. S. 184). Von den zahlreichen weitern Flechtensäuren ist keine konstitutiv näher erforscht und keine hinsichtlich ihres Vorkommens oder der Eigenschaften so bemerkenswert, um hier besonders hervorgehoben zu werden. Interessant ist, daß unter den Flechtenstoffen der Fall nicht selten ist, daß zwei Verbindungen in ganz loser additioneller Bindung zusammen auftreten. Diesen Fall, der z. B. auch für das oben erwähnte Pikrotoxin gilt, haben wir auch beim

Stictaurin (s. S. 207), ferner beim Atranorin und der Fumarprotocetrarsäure. Atranorin, zuerst 1877 in Lecanora atra aufgefunden, ist eine der verbreitetsten Flechtensubstanzen. Es besteht aus Atranol (s. S. 176) und Physcianin (s. S. 204). Fumarprotocetrarsäure wurde in zahlreichen Flechten der Gattung Cetraria und Cladonia nachgewiesen. Sie zerfällt leicht in 2 Mol Fumarsäure und in Protocetrarsäure, $C_{54}H_{42}O_{27}$.

Ihres Reichtums an verwertbaren Kohlenhydraten wegen sind die Flechten zu Zeiten der Nahrungsmittelnot oft als Nahrungs- und Futtermittel herangezogen worden. In erster Linie kommen hiefür in Betracht die isländische Flechte (Cetraria islandica) und die Renntierflechte von Cladoniaarten. Für den menschlichen Genuß muß die isländische Flechte erst durch Behandeln mit Sodalösung von der sehr bittern Fumarprotocetrarsäure befreit werden. Die getrocknete Flechte hat dann einen etwa dreimal höheren Nährwert als frische Kartoffeln.

Die spezifischen Flechtenstoffe gehören ausschließlich dem Pilzanteil der Flechten an. Dies gilt auch für den charakteristischen Zucker, den i-Erythrit oder Treit (Hesse 1910). Die Pilze sind allerdings für sich, wie Versuche von Tobler an Reinkulturen des Pilzes von Xanthoria parietina zeigten, nicht imstande diese Stoffe zu entwickeln, die erst bei Zugabe der Algenzellen auftreten.

Die Säurebildung ist bei Pilzen ein sehr allgemein beobachteter Vorgang. Charakteristische, d. h. sonst, also bei höheren Pflanzen, nicht auftretende Säuren, werden aber selten gefunden. Vor einigen Jahren sind mehrere eigenartige Schimmelpilzsäuren beschrieben worden:

Penicilliumsäure[1], $C_8H_{10}O_4 \cdot 2H_2O$, aus Reinkulturen von Penicillium puberulum, einem Schimmelpilz, der neben P. stoloniferum als Hauptursache der Verderbnis von Mais in Betracht kommt. Rhombische Kristalle. F. 64—65°. Verwittert an der Luft; inaktiv. Schmilzt wasserfrei bei 86—87° unter Zersetzung. Reagiert deutlich sauer. Wirkt auf die Speicheldrüsen, erzeugt eigenartige Geschmacksempfindungen. Ungesättigt. Gegen Alkalien empfindlich; gibt leicht CO_2 ab.

Kojisäure, $C_{12}H_{16}O_4[C_{10}H_8(COOH)_2(OH)_4]$, von Satto aufgefunden, wird erhalten durch Kultur von Aspergillus Oryzae auf gedämpftem Reis und Extraktion des getrockneten Materials mit Äther. Auch einige andere Aspergillusvarietäten erzeugen die gleiche Säure. Sie kann auch aus Kulturen auf süßen Kartoffeln, Mais, Weizen erhalten werden. Prismen oder Nadeln. F. 152°. Ungesättigt.[2]

---

1) Alsberg u. Black, Bullet. d. U. S. Depart. of Agric. Nr. 270 (1914). — Chem. Zentralbl. 1914. II. 1169.

2) Yabuta, Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 51 (1913). — Chem. Zentralbl. 1913. I. 1285.

Mycophenolsäure[1], $C_{17}H_{20}O_6$, aus Reinkulturen des Maisverderbers Penicillium stoloniferum. Weiße Nadeln. F. 140°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Gegen Säuren und Alkali beständig. Ohne physiologische Wirkung.

Sehr groß ist die Zahl der gelegentlich beschriebenen Säuren, über deren Chemismus nichts Näheres bekannt wurde, deren Individualität auch in vielen Fällen fraglich erscheint. Daß es sich bei vielen nicht um Verbindungen ganz eigener Art handeln dürfte, sondern um nahe Verwandte wohlbekannter Pflanzenstoffe, lehrten wiederholt Nachprüfungen. Das gilt z. B. auch nach den Untersuchungen von Scurti und Tommasi[2] für diejenigen Säuren, die als spezifische Korksäuren beschrieben wurden: Phellonsäure (s. S. 125), die von Schmidt (1904) als eine zyklische Säure beschrieben wurde, ist identisch mit Oxybehensäure, Suberinsäure (Gilson 1890) wird nun $C_{18}H_{34}O_3$ formuliert und ist isomer, vielleicht sogar identisch mit Ricinolsäure, Phloionsäure ist wahrscheinlich $C_{25}H_{46}O_6$ $[C_{22}H_{43}(COOH)_3]$, also eine dreibasische, ebenfalls aliphatische Säure. Die Korksäure, $C_6H_{12}(COOH)_2$, ist im Kork nicht vorgebildet, entsteht aber leicht durch Oxydation von Phellon- und Suberinsäure. Im Tierkörper fanden Wieland und Weil (1913) Korksäure anläßlich der Untersuchung des Krötengifts.

Kork und Kutikula.

Die „Korksubstanz“ oder das „Suberin“ älterer Autoren ist als der in Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Säuren ungelöst bleibende Rückstand des Korkes aufzufassen, jedenfalls nicht als eine einheitliche Substanz. Der Kork besteht wesentlich aus Cellulose, Hemicellulosen und Fettsäuren, und zwar Oxyfettsäuren; ferner enthält er Wachs, Gerb- und Farbstoffe, Phlobaphene. Ob es sich um echte Cellulose handelt, ist noch unsicher. In jungen Korkzellen kommen auch Glyceride vor. An alkoholischen Bestandteilen wurden angegeben: Cerin oder Phellylalkohol und Friedelin. Cerin schon von Chevreuil (1815) beschrieben, ist ein Wachsalkohol mit sterinähnlichen Reaktionen; es könnte daher vielleicht die ihm von Istrati und Ostrogovich (1899) gegebene Formel $C_{27}H_{44}O_2$ besitzen, während ihm früher eine kompliziertere Zusammensetzung gegeben wurde. Die genannten Autoren konnten zeigen, daß das Cerin früherer Untersucher nicht einheitlich war und trennten vom eigentlichen Cerin das Friedelin, dem sie die Zusammensetzung $C_{43}H_{70}O_2$(?) gaben. Die Formel der genannten Verbindungen ist vielleicht noch zu vereinfachen und es müßte dies wohl geschehen, falls es sich bewahrheitet,

1) Alsberg u. Black, Bullet. d. U. S. Depart. of Agric. Nr. 270 (1914). — Chem. Zentralbl. 1914. II. 1169.

2) Scurti u. Tommasi, Gazz. chim. ital. 46. II. 159 (1916).

daß die Fettsäuren des Korkes durch enzymatische Oxydation aus dem „Cerin“ entstehen [Scurti und Tommasi (1912)].

Eine Beziehung zwischen den Alkoholen und Säuren des Korks ist bisher auf Grund chemischer Studien nicht zu ersehen gewesen. Auch die von Siewert (1868) beschriebenen Verbindungen geben eine solche nicht. Er beschrieb außer der Decacrylsäure $C_{10}H_{18}O_2$, eine Corticinsäure $C_{12}H_{10}O_6$ und gab den Phellylalkohol die Formel $C_{17}H_{28}O$.

Die Zusammensetzung des Korkes dürfte übrigens nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Hinsicht differieren. So gibt Gilson an, die Phloionsäure im Eichenkork, aber nicht in jenem der Ulme gefunden zu haben.

So wie man die „eigentliche Korksubstanz“ oft schlechtweg als Suberin bezeichnet, so spricht man auch vom „Cutin“ als der Kutikularsubstanz. Trotz mancher Analogien im Verhalten, ist die Zusammensetzung der Kutikula von jener des Korkes sicher verschieden. Die für den Kork charakteristischen Säuren können aus dem „Cutin“ nicht gewonnen werden. Gegenüber gewissen Farbstoffen wie Alkannin, Chlorophyll, verhält es sich wie Kork, gibt bei der Oxydation mit HNO_3 auch Korksäure, zeigt daneben auch Aldehydreaktionen, deren Ursache unaufgeklärt ist. Die Kutikula ist gegen Säuren, selbst gegen konz. H_2SO_4 sehr resistent, wird dagegen durch heiße Alkalien leicht zerstört. Allerdings findet man hier verschiedentliches Verhalten, was für eine wechselnde oder verschiedene Zusammensetzung bei verschiedenen Pflanzen spricht. Sicher einheitliche Verbindungen sind aus der Kutikularsubstanz bisher nicht isoliert worden. Die „Cutose“ von Fremy und Urbain (1885) ist ein Gemisch und liefert bei der Verseifung feste wie flüssige Säuren (Stearo- und Oleokutinsäure). Nach Sutthoff[1] ist das „Cutin“ eine wachsartige Substanz, nicht einheitlich, denn die Hydrolyse liefert ein Säurengemisch, das auf die Formel $C_9H_{18}O_2$, F. ca. 30°, stimmt, während der alkoholische Teil der Formel $C_{17}H_{34}O$, F. 55—56°, entsprechend, vielleicht auch ein Gemisch von Alkoholen C_{16} und C_{18} darstellt. Darnach würden auch am Aufbau der Cuticula wesentlich aliphatische, fettartige Verbindungen beteiligt sein, ähnlich wie bei der Korksubstanz.

Wäre die in den Formeln angegebene Zahl der Wasserstoffatome zuverlässig, dann könnte man in manchen Fällen auch bei weniger gut bekannten Verbindungen diese mit Sicherheit der aliphatischen Gruppe zuweisen, da nur bei dieser die Höchstzahl von Wasserstoffatomen möglich ist; für Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, für Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Da aber die Wasserstoffzahl bei höhermolekularen Verbindungen durch die Elementaranalyse allein gewöhnlich nicht mehr genau feststellbar ist, so ist auch die Deutung solcher Verbindungen bis auf weiteres unsicher. In diesem Zu-

1) Sutthoff, Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 17. 662 (1909).

sammenhange mögen einige Verbindungen genannt sein, die Power und Tutin[1] in Olivenblättern und in der Olivenrinde fanden, die sehr wahrscheinlich aliphatischer Natur sind und welche offenbar wachsartigen Substanzen entstammen; wie bei den S. 106 genannten Insektenwachsen handelt es sich um ähnlich gebaute Alkohole und Säuren mit 30 und mehr Kohlenstoffatomen. Sie werden von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen ($C_{31}H_{64}$, $C_{35}H_{72}$) und mehrwertigen Sterinalkoholen begleitet. So wurden gefunden: die Säuren $C_{23}H_{46}O_2$, $C_{30}H_{58}O_2$, soll gesättigt sein; $C_{35}H_{68}O_2$ und $C_{35}H_{70}O_2$, der Alkohol $C_{35}H_{68}O$, ferner ein Phenol $C_{14}H_{10}O$, das Oleasterol $C_{20}H_{34}O$, das Oleastranol $C_{25}H_{42}O_2$ und Homooleastranol $C_{27}H_{46}O_2$, und schließlich das Oleanol $C_{31}H_{50}O_3$ [$C_{31}H_{48}O(OH)_2$] nach Scurti und Tommasi[2] in unreifen Oliven als Vorläufer des normalen Olivenöls.

Huminsubstanzen.

Auch unter den sogenannten Humusstoffen überwiegen Verbindungen mit sauren Eigenschaften, zum Teil wohl wahre Carbonsäuren. Die Humusstoffe sind eigentlich keine Pflanzenstoffe, da sie erst durch den Abbau solcher entstehen. Indessen sind sie einerseits durch ihre Entstehung, bei welcher enzymatische und bakterielle Prozesse mitspielen, von phytobiologischem Interesse, dann ist die Abgrenzung derjenigen Produkte, die noch in der lebenden Pflanze entstehen von jenen, die in den abgestorbenen Materialien sich bilden, nicht scharf zu ziehen. Es handelt sich in allen Fällen in der Hauptsache um oxydative Prozesse, daher auch die Bildung saurer Produkte verständlich ist. Zu jenen Produkten, die den Huminstoffen ähnlich sind, aber in der lebenden Pflanze auftreten, gehören die Phytomelane der Kompositen und die Pigmente, deren Ursprung auf die Oxydation von Verbindungen mit Phenolcharakter zurückgeführt werden kann (Melanine, Atmungspigmente, Phlobaphene). Diese Verbindungsgruppen leiten uns allmählich zu den Farbstoffen unbekannter Konstitution über, bei denen übrigens auch wiederholt auf die dunklen Oxydationsprodukte (Melanine) hingewiesen werden wird.

Während wir also einerseits Verbindungen von humin- oder melaninartiger Natur auch in den Pflanzen vorfinden, sind andererseits nicht alle Humusstoffe, d. h. nicht alle organischen Verbindungen des Bodens oxydativ zersetzte Bestandteile von Lebewesen, vielmehr findet man, wie systematische Untersuchungen amerikanischer Forscher lehrten, viele Pflanzenstoffe verschiedener Gruppen noch unverändert vor. Begreiflicherweise sind es vornehmlich die schwerer zersetzlichen Verbindungen, die unverändert aus dem Boden extrahiert wurden, so höhere Fettsäuren (Lignocerinsäure), Phytosterine, höhere Kohlenwasserstoffe (wie $C_{31}H_{64}$),

1) Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **93**. 891, 904 (1908).
2) Scurti u. Tommasi, Ref. Chem.-Zeitg. **35**. 509 (1911).

daneben Stoffe, die als Intermediärprodukte des bakteriellen Stoffwechsels angesehen werden können wie Äthylalkohol, Mannit, manche Säuren. Die Untersuchungen von Schreiner, Shorey, Sullivan, Jodidi, Lathrop u. a.[1] zeigten aber auch die ziemlich regelmäßige Anwesenheit von Proteinen, Nukleinsäuren und deren Spaltungsprodukten, Aminosäuren (Leucin, Isoleucin), Diaminosäuren (Arginin, Histidin, Lysin), von Cytosin, Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, ferner von Cholin, Trimethylamin, Kreatinin, von Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Oxystearinsäuren, Pentosen und Pentosanen. Von aromatischen Verbindungen: Benzoesäure, m-Oxytoluylsäure(?), Salicylaldehyd, Vanillin. Merkwürdig ist der Befund von in Lebewesen bisher nicht gefundenen Verbindungen, wie Trithiobenzaldehyd(?), Akrylsäure, Zuckersäure, eines hochschmelzenden Sterins, Agrosterin, $C_{26}H_{44}O$, F. 237°, einer Picolincarbonsäure (= Trigonellin?).

Nach Jodidi ist die saure Natur des Humus zum Teil mit dem Vorkommen oben genannter Säuren zu erklären. Die alten Angaben über die Humusstoffe, wie sie besonders von Berzelius und Mulder beschrieben wurden, sind bis in die jüngste Zeit immer wieder als Grundlage unserer Kenntnis der Huminstoffe zitiert worden, da wesentliche und umwälzende Fortschritte in rein chemischer Richtung nicht gemacht wurden und der Natur der Sache nach auch nicht gemacht werden konnten, insofern die Huminstoffe sich als keineswegs einheitliche Stoffe erwiesen, die trotz äußerlicher Ähnlichkeit je nach dem der Huminifikation ausgesetzten Material sich als wesentlich verschieden zusammengesetzt zeigten. So sind es in den letzten Jahren hauptsächlich physikochemische Untersuchungen gewesen, die sich mit den Humusstoffen als kolloidalen Körpern und insbesondere als Kolloide von unausgesprochenem Säurecharakter beschäftigten.

Früher, als man noch wenige verschiedene Kohlenhydrate, auch wenige Eiweißbausteine kannte und das Eiweiß für einen ziemlich konstant zusammengesetzten Körper hielt, stellte man sich vor, daß die Huminstoffe, die namentlich aus diesen beiden Verbindungsgruppen sowohl in der Natur hervorgehen, wie auch in chemischen Versuchen erhalten werden, ihrer Zahl nach auf einige wenige Huminsäuren und Humine beschränkt seien. Der großen Bedeutung entsprechend, die man vor dem Auftreten Liebigs dem Humus als Grundlage der Pflanzenernährung gab, sind die Huminsubstanzen von den hervorragendsten Chemikern jener Zeit eifrig studiert worden. Wie man heute weiß, führten alle ihre Bemühungen nicht zur Isolierung einheitlicher Verbindungen.

1) Näheres s. Ber. d. 8. Kongreß f. ang. Chem. New-York 1912, Bd. **15.** 248 und Jodidi, Landw. Versuchsst. 85. 359 (1914).

Wieweit die Produkte künstlicher Huminbildung mit den im Erdboden und im Torf entstehenden Substanzen identisch oder verwandt sind, ist nicht näher bekannt. Die Ähnlichkeit bezieht sich vornehmlich auf die mehr oder weniger dunkle Farbe, die colloidale Beschaffenheit und die Reaktion. Daß der innere Bau der beiden Stoffgruppen ein recht verschiedener sein könnte, ergibt sich schon daraus, daß die natürlichen Huminstoffe in der Regel stickstoffhaltig sind, während man bei stickstofffreiem Ausgangsmaterial im Laboratorium natürlich stickstofffreie humöse Produkte erhält. Über die Konstitution aller dieser Verbindungen und namentlich der natürlichen ist aber so wenig bekannt, daß ein näherer Vergleich sich verbietet.

Mit der Isolierung der humösen Stoffe des Torfs beschäftigte sich zuerst Achard (1786); Berzelius gewann 1833 seine Quellsäure (Krensäure) und Quellsatzsäure (Apokrensäure). Die künstlichen Huminstoffe, durch Behandeln von Kohlenhydraten mit Alkalien und Säuren gewonnen, beschrieben Braconnot, Mitscherlich; Mulder unterschied (1840) die in Wasser und Alkalien unlöslichen Huminstoffe, wie „Humin“ und „Ulmin“, von den in Alkalien löslichen, zu denen er die Geinsäure, Ulminsäure, Huminsäure zählte. Hoppe-Seyler fügte 1889 dieser Einteilung noch die Hymatomelansäuren zu, die aus den obigen bei der Kalischmelze entstehen und außer in Alkalien auch in Alkohol sich lösen. Er zeigte auch, daß sich die Bildung von Huminsubstanzen bei Abwesenheit von Sauerstoff vollziehen kann. Einer weiteren Gruppe kann man die wasserlöslichen Huminsubstanzen zuzählen, wie sie in Mooren aufgefunden wurden, und welche die Übergangsformen von Kohlenhydraten zu Huminen zu bilden scheinen (Aschan 1908). Die Ansicht, daß es sich bei den Humussäuren um chemisch nicht einheitliche Komplexe handele, sowie die colloidchemische Betrachtungsweise der Humusstofffrage ist besonders durch van Bemmelen (1888) begründet worden. Die Säurenatur der Humussäuren bestritten wegen des Fehlens der elektrolytischen Leitfähigkeiten Baumann (1910), Stremme (1909) u. a. Für die Säurenatur haben sich Albert (1909), Tacke und Süchting[1], Odén (1912) und neuerdings Marcusson[2] ausgesprochen.

Daß die natürlichen Huminstoffe neben C, H, O auch N, daneben oft P und S enthalten, ist leicht verständlich. Allerdings scheint nicht immer bewiesen, ob es sich nicht um Beimengungen von organisiertem Material handelt. Jodidi fand, daß die Hauptmenge der Stickstoff-

1) Tacke u. Süchting, Landw. Jahrbuch **41**. 717 (1911).

2) Marcusson, Zeitschr. f. ang. Chem. **31**. 237 (1918). — Die ältere Literatur über Huminstoffe siehe besonders bei Baumann, Mitteil. d. kgl. bayr. Moorkulturanst. **1909**. 52; **1910**. 31, und Wollny, Die Zersetzung der organ. Stoffe und die Humusbildung. 1897. — Mulder, Chemie der Ackerkrume. 1862. — Physiolog. Chem. 1844.

substanz des Torfs aus Aminosäuren besteht. Zum Teil gehört der Stickstoff des Bodens wohl Pilzmycelien, Chitin usw. an (v. Ollech 1890).

Über die Zusammensetzung, die man den einzelnen Huminstoffen gegeben hatte, orientieren die folgenden Beispiele: Die Hymatomelansäure Hoppe-Seylers sollte $C_{26}H_{20}O_9$ entsprechen. Aus Zucker künstlich dargestellten Säuren gab Berthelot (1905) die Formel $C_{18}H_{14}O_6$, während Robertson, Irvine und Dobson (1907) eine Verbindung $C_{39}H_{32}O_{14}$ gefunden haben wollen. Von den zahlreichen anderen analysierten Huminstoffen seien nur noch die aus jüngster Zeit von Wehmer[1] aus merculiuskrankem Fichtenholz gewonnenen genannt. Sie scheinen der folgenden Formelreihe anzugehören: 1. $(C_6H_{10}O_5)_6$, 2. $(C_6H_8O_4)_7$, 3. $(C_6H_9O_2)_9$.

Die Huminkörper des Torfs enthalten Hydroxylgruppen, sie sind ungesättigt und weisen aromatische Kerne auf, wie aus dem Auftreten der Protocatechusäure bei der Alkalischmelze geschlossen werden kann (Roger und Vulquin 1908). Wegen ihres Reduktionsvermögens hat Reinitzer (1900) gewisse Huminstoffe für aldehydartige Stoffe angesprochen. Die Bildung der Huminstoffe hat seit einigen Jahren wieder, im Zusammenhang mit der erst seit kurzem erfolgreich geführten Erforschung der Bildung und chemischen Konstitution der Kohlen und ihrer Bestandteile, neues Interesse erregt. Marcusson (l. c.), der vergeblicherweise versuchte, die Humussäuren als Ersatzstoffe für die Seifengewinnung heranzuziehen, ist auf Grund seiner Beobachtungen zur Ansicht gelangt, daß die Huminsäurebildung ein Mittelglied zwischen Cellulose und Kohle darstellt. Bei der Inkohlung der Cellulose wird diese hydrolytisch gespalten, die Spaltungsprodukte würden unter Wasserabgabe und Kondensation bzw. Polymerisation Huminsäuren geben, die durch weitere Wasserabgabe und CO_2-Abspaltung in Kohle übergingen. In den Huminsäuren aus Cellulose werden polycyklische Kerne mit ätherartigen Sauerstoffatomen, wie in den Bestandteilen von Braun- und Steinkohlen angenommen. Es sollen im wesentlichen polymerisierte Furanderivate sein. Eine mit Wasserabspaltung einhergehende Inkohlung von Kohlenhydraten dürfte auch in lebenden Pflanzen möglich sein; dafür spricht das Auftreten der

Phytomelane.

Als Phytomelane bezeichnen Dafert und Miklauz[2] die schwarzen kohleähnlichen Massen, die schon früher beobachtet wurden (Greenish 1884, Hartwich 1885, Tschirch 1900 u. a.), aber erst durch

1) Wehmer, Ber. d. bot. Ges. **32**. 601 (1914). — Ber. d. d. chem. Ges. **48**. 130 (1915).

2) Dafert u. Miklauz, Denkschrift d. mathem.-naturw. Klasse d. k. Akad. d. Wiss. Wien **87**. 143 (1911).

Hanausek[1] näher studiert wurden. Sie wurden bisher nur bei Korbblütlern, bei diesen aber sehr häufig nachgewiesen. Von 278 Gattungen sind 98 als Phytomelane führend erkannt worden. Sie treten besonders in der Fruchtwand auf, auch in Wurzeln, doch ist von den im deutschen Drogenhandel geführten Compositenwurzeln nur die Alantwurzel phytomelanhaltig gefunden worden.

Die Phytomelane bilden amorphe, tiefbraune bis schwarze, homogene, je nach der Form und Größe der Einzelelemente filzartig schuppige, pulverige oder scheinbar aus Kristallnadeln gebildete Massen. Je nach der Pflanzengattung ist ihre Form verschieden und charakteristisch. Sie nehmen die Gestalt des Pflanzenteils an, aus welchem oder an welchem sie entstehen. Ihre Zusammensetzung variiert; sie sind stickstofffrei. Kohlenstoffgehalt = 67,1—76,5 %, H = 3—4,7 %, O = 20,2—28,2 %. Sie enthalten Wasserstoff und Sauerstoff in etwa dem gleichen Verhältnis wie die Kohlenhydrate, sind aber weit kohlenstoffreicher. Von Gerdts (1905) wurden sie für Kohle gehalten. Ihr Verhalten ist allerdings der Kohle ähnlich. Ihre Zusammensetzung spricht für die Bildung aus Kohlenhydraten durch Wasserentzug. Sie zeigen außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Sie sind gegen Chromsäuregemisch noch beständiger wie Steinkohle, werden durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Königswasser selbst beim Kochen nicht angegriffen, sind in allen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Isolierung wird die übrige organische Substanz durch Kaliumchlorat + Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (Chromsäure + Schwefelsäure) zerstört. Beim Verbrennen können sie dann ähnlich wie Graphitsäure plötzlich entflammen und verpuffen. Dies ist aber vielleicht nur bedingt durch die oxydierende Wirkung der Chromsäure.

Reich an Phytomelan ist besonders die Färberdistel (Carthamus tinctorius), 6,9 % der lufttrockenen Frucht; Dahlia variabilis enthält 3,2 %, Helianthus annuus 1,4 %.

Ihrem Verhalten gegen Reagentien nach sind die Füllmassen der Ebenhölzer den Phytomelanen verwandt, sie werden aber durch Kaliumchlorat und Salzsäure entfärbt und in alkohollösliche Stoffe übergeführt.

Zu den Verbindungen, die in erster Linie zur Bildung von Huminstoffen beitragen, gehören die Eiweißstoffe. Die Gesetze der Huminbildung sind bei diesen neuerdings systematisch untersucht worden[2] und es stellte sich heraus, daß tatsächlich, wie schon früher angenommen wurde, in erster Linie Tyrosin und Tryptophan zu deren Entstehung

---

1) Hanausek, Ber. d. d. bot. Ges. **20**. 450 (1902). — Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien **1907**. 14. — Wiesner Festschrift **1908**. 139.

2) Gorter u. Mitarb., Journ. biol. Chem. **26**. 177 (1916). — Journ. Amer. Chem. Soc. **39**. 2477 (1917).

beitragen. Es handelt sich dabei vornehmlich um Kondensationen mit Aldehyden, die aus Zuckern entstammen.

Die Dunkelfärbung verletzter Früchte, Pflanzensäfte, Hutpilze usw. beruht zum Teil auf der Bildung von gefärbten Oxydationsprodukten der Gerbstoffe, der sogenannten Phlobaphene, zum Teil auf der Oxydation von Phenolen und von Tyrosin, die durch oxydierende Fermente (Tyrosinase, Laccase, Phenolasen) beschleunigt wird. Über die Chemie der so entstehenden Produkte ist Näheres nicht bekannt. Man weiß nur, daß die den Alkaptolharn charakterisierende Homogentisinsäure nicht entsteht (s. aber unten bei Gemmatein). Zur Bildung humin- oder melaninartiger Verbindungen besonders geeignet ist das 3,4-Dioxyphenylalanin (s. S. 200), von welchem eine allgemeine Verbreitung aber noch unsicher ist. Nach B. Bloch[1] ist das pigmentbildende Ferment der Haut spezifisch auf diese, abgekürzt als „Dopa" bezeichnete Verbindung, oder doch auf wenige ihr nahestehende Verwandte, eingestellt, während Tyrosin, Homogentisinsäure, Tryptophan und Adrenalin von dieser „Dopaoxydase" nicht verändert werden.

Außer den eigenen Fermenten der Pflanzen, sind an der Bildung brauner, humöser Stoffe auch jene von Pilzen und Bakterien beteiligt, doch ist dieser Prozeß bakteriologisch noch wenig erforscht. Nach Beijerinck nimmt an der Humifizierung organischer Substanz besonders Streptothrix chromogena, ein durch sein Oxydationsvermögen ausgezeichnetes Bakterium teil. Streptothricheen (Str. odorifera, chromogena und alba) sind es auch neben Aktinomyceten, die dem Boden den charakteristischen Erd- und Ackergeruch erteilen. Die Bedingungen der Entstehung dieses Riechstoffs sind jetzt von mehreren Seiten (Rullmann, Reinmann u. Jensen, Salzmann) näher untersucht worden. Rullmann erhielt die Substanz in ganz kleinen Kristallen. Auch hier sind es vornehmlich die Kohlenhydrate, Glycerin, dann Dicarbonsäuren, die das Material für diese eigentümliche Umwandlung bilden. Von Strept. chromogena und alba, die zur Riechstoffbildung weniger neigen, wird gesagt, daß sie diesen zu entwickeln vermögen, wenn sie Gelegenheit haben, Fette zu spalten, wobei diese allmählich in eine schwarze Masse umgewandelt werden.

Als Atmungschromogene bezeichnete Palladin (1908) jene Stoffe, die als Farbstoffbildner in Frage kommen, in der lebenden Pflanze aber den unter Vermittlung von Oxydationsenzymen aufgenommenen Sauerstoff gleich wieder an das Atmungsmaterial abgeben, so daß es nicht zur intravitalen Farbstoffbildung kommt. Ob es sich dabei um noch unbekannte Verbindungen handelt, ist fraglich. Tyrosin und auch das Indoxyl des Indikans wurden als solche Chromogene bezeichnet,

1) B. Bloch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 98. 226 (1917).

ferner auch die Anthocyane. Damit wären sie wenigstens zum Teil als Glukoside anzusprechen, und diese würden als Prochromogene beim Absterben der Pflanze erst gespalten werden, um in die Chromogene und in die gefärbte oxydierte Form, das Pigment (Atmungspigmente) überzugehen. Auch die oxydierenden Fermente (Peroxydase) sind jetzt von Willstätter und Stoll (1918) im Falle jener des Meerrettichs als Glukoside angesprochen worden. Nach Wolff und Rouchelmann[1] hat das von ihnen in vielen Pflanzen nachgewiesene Chromogen, das allgemein verbreitet auftreten soll, nichts mit Phenolglukosiden zu tun. Es ist auch nicht mit Hydrochinon identisch, vielmehr kommt unter den wohlbekannten aromatischen Verbindungen das Guajacol ihm in seinem Verhalten gegen Laccase und HJ am nächsten.

Phlobaphene, Gerberrot, Gerbstoffrot wurden die rotbraunen bis dunkelbraunen Stoffe genannt (Stähelin und Hofstetter 1844), die leicht aus Gerbstoffen durch Oxydation und vielleicht auch Anhydridbildung entstehen, z. B. schon beim Eindampfen von Gerbsäurelösungen in Gegenwart von Säuren. Sie bilden sich in gerbstoffreichen Pflanzenteilen, in Früchten, besonders aber in alten Rinden unter dem Einfluß von Oxydationsenzymen, und zwar aus den Gerbstoffen der Brenzcatechinreihe. Es handelt sich offenbar, da ja auch die Gerbstoffe und die meisten Harzanteile (Resinole) aromatischen Charakter haben, um verwandte Produkte, wie sie die oben angedeuteten Atmungspigmente oder Phytohämatine (Palladin) darstellen; bzw. sie dürften den Gerbstoffen etwa so nahestehen wie die Resinotannole den Resinolen, die auch unter Verfärbung sauerstoffreicher gewordene aromatische Stoffe vorstellen. Künstliche und natürliche Phlobaphene dürften auch konstitutiv sich sehr nahe stehen. Dagegen sind Beziehungen zu den eigentlichen Huminstoffen fraglich. Sie sind unlöslich in Wasser und abs. Alkohol, löslich in Alkalien, also auch von vorwiegend saurem Charakter. Aus der neueren Literatur seien erwähnt die Angaben von Fessler[2] über ein Phlobaphen aus Buchweizensamenschalen, das Fehlingssche und ammoniakalische Silberlösung reduzierte; nach Molisch[3] ist der braune Farbstoff „goldgelber" Reben, der auf der dem Lichte zugekehrten Seite der reifen, grünlichen Beeren entsteht, ein aus dem Gerbstoff der Beeren gebildetes Phlobaphen.

Farbstoffe unbekannter Konstitution.

In der Technik versteht man unter Farbstoffen nur solche Stoffe, die sich tatsächlich zur Färbung von Textilfasern eignen. Wir bezeichnen

1) Wolff u. Rouchelmann, Compt. rend. de l'Acad. **160**. 716; **161**. 399 (1915).
2) Fessler, Zeitschr. f. physiol. Chem. **85**. 148 (1913).
3) Molisch, Ber. d. bot. Ges. **34**. 66 (1916).

hier aber, wie es in der Biologie üblich ist, alle gefärbten Stoffe als Farbstoffe. Es sind bereits eine Reihe von Farbstoffen genannt worden. Unter den Terpenen das Azulen, unter den aromatischen Verbindungen die Chinone, insbesondere die Anthrachinonderivate, unter den heterocyklischen die Flavone und Flavonole, die Anthocyanidine, die gefärbten Basen der Berberingruppe, der Indigo, der Farbstoffkern des Chlorophylls (Phytochlorin und -rhodin), zuletzt die mehr oder weniger dunkel gefärbten Produkte der natürlichen und künstlichen Zersetzung und die Phytomelane.

Indigo, mehrere Anthrachinonderivate werden künstlich dargestellt und im großen Maßstabe in der Färberei verwendet. Andere Pflanzenfarbstoffe traten zwar gegenüber den nur künstlich gewinnbaren (Teerfarbstoffe) zurück, haben aber insbesondere in der Kriegszeit wieder vermehrte technische Beachtung gefunden. Große Gruppen der synthetischen Farbstoffe haben im Pflanzenreich überhaupt keine Vertreter, so die Nitro-, Azo-, Triphenylmethanfarbstoffe, die Thiazole, Schwefelfarbstoffe, Chinonimide.

Auch diejenigen Farbstoffe, die uns noch zur Besprechung übrig bleiben, haben mit den eben genannten Gruppen, wie man mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen darf, nichts zu tun.

Die Farbstoffnatur einer Verbindung hängt hauptsächlich von der Anwesenheit ungesättigter Bindungen ab. Sie ist jedenfalls unabhängig von der hydrolytischen Spaltbarkeit in Komponenten; es gibt also keine Verbindung, die erst durch die Kombination von Anteilen, denen kein Farbstoffcharakter zukommt, zum Farbstoff würde. Wir werden daher unter den zusammengesetzten Verbindungen nur solche Farbstoffe antreffen, deren Farbstoffnatur sich bereits in einer ihrer Komponenten ausgesprochen vorfindet. Zu diesen zusammengesetzten Farbstoffen gehören neben den beiden Komponenten des Blattgrüns eine große Anzahl von Glukosiden.

Von den hier zu beschreibenden Farbstoffen gehören einzelne offenbar den bereits besprochenen Gruppen der Flavone, Anthocyanidine oder Anthrachinone an oder schließen sich diesen Gruppen konstitutiv an, doch ist ihr Bau noch zu wenig bekannt, um eine Einreihung sicher zu ermöglichen. Sie sind ebenfalls nur gewissen Pflanzen eigentümlich und sollen daher als „spezifische Farbstoffe“ angeführt werden. Von den Farbstoffen, die bei Bakterien und Pilzen nachgewiesen wurden, ist der Zusammenhang mit den großen Gruppen der Farbstoffe bekannter Konstitution weniger sicher, sie sind auch weniger studiert, sollen daher für sich behandelt werden.

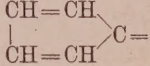
Eine besondere Klasse von sauerstofffreien oder sehr sauerstoffarmen gelben Farbstoffen begleiten das Chlorophyll ständig und sind auch sonst weit verbreitet. Diese Farbstoffe von physiologischer Be-

deutung, die einander chemisch sicher sehr nahe stehen, bilden eine natürliche Gruppe. Es sind dies die

Carotinoide.

Zuerst hat Berzelius (1837) aus herbstlichem Laub durch Alkoholextraktion den gelben Farbstoff, den er Xanthophyll oder Blattgelb nannte, darzustellen gesucht. Die ersten genaueren Angaben stammen von Arnaud (1885), der die Identität des gelben Farbstoffs der Chloroplasten mit dem als „Carotin" bezeichneten Farbstoff der Möhren (Daucus carota) auffand. Dieses Carotin war 1831 von Wackenroder isoliert worden; Zeise hatte ihm 1847 die Formel C_5H_8 zugesprochen. Stokes (1864) und Sorby (1871) zeigten, daß mehrere „Xanthophylle" das Chlorophyll begleiten. Seit den Untersuchungen von Borodin (1883) ist bekannt, daß die gelben Farbstoffe nach ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel in zwei Gruppen geteilt werden können. Die Gruppe des Carotins umfaßt die in Petroläther leicht, in Alkohol kaum löslichen Vertreter, während die andere Gruppe, die man mit Willstätter als jene des Xanthophylls bezeichnet, das entgegengesetzte Verhalten zeigt. Nach Willstätter ist es unwahrscheinlich, daß außer den von ihm näher studierten typischen Carotin und Xanthophyll noch andere Carotinoide das Chlorophyll in den Landpflanzen begleiten.

Das Carotin ist ein gefärbter Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}$, das Xanthophyll dürfte als Oxyd desselben zu betrachten sein, denn seine Formel wurde zu $C_{40}H_{56}O_2$ ermittelt. In Blüten, Früchten und Wurzeln treten gelbe Pigmente auf, die ebenso wie die sogenannten Lipochrome des Tierreichs den Carotinen zuzuzählen sind. Der Xanthophyllgruppe gehört das Fucoxanthin an, welches in Braunalgen auftritt.

Über die Konstitution dieser Farbstoffe ist noch nichts bekannt. Gefärbte Kohlenwasserstoffe sind besonders seit Thieles Synthese der Fulvene (1900) gut untersucht. Die Muttersubstanz dieser Verbindungen, das Fulven  , ist gelb gefärbt, substituierte Fulvene können auch orange bis tiefrot sein; ein sehr ungesättigter gefärbter Kohlenwasserstoff ist auch das von Pummerer (1912) dargestellte Rubicen, $C_{26}H_{44}$. Einen natürlichen blauen Kohlenwasserstoff haben wir bereits im Azulen kennen gelernt. Ob irgendwelche konstitutiven Beziehungen zwischen diesen Verbindungen und Carotinoiden bestehen, ist nicht bekannt. Ebensowenig läßt sich über die vermutete Verwandtschaft der Carotine zu den Sterinen sagen. In den Arbeiten Willstätters ist eine solche nicht in Erscheinung getreten.

Die Carotinoide sind stark ungesättigte Verbindungen, die mit großer Begierde Sauerstoff aufnehmen; in saurer Lösung sind sie unbeständig.

Carotin (Caroten, Chrysophyll von Schunck, Erythrophyll von Bougarel, Etiolin von Pringsheim, Xanthocarotin von Tschirch), $C_{40}H_{56}$. Der am besten bekannte Vertreter der in Chloroplasten und manchen gelben und gelbroten Pflanzenteilen auftretenden Carotinoide. Rein dargestellt aus zahlreichen Blättern, aus der Mohrrübe (Daucus carota). (Die identische Verbindung bildet den gelben Farbstoff des Corpus luteum der Kuh.[1])

Kristallisiert in Rhomboedern und in rhombenförmigen, fast quadratischen Täfelchen von kupfrigem oder blauem Oberflächenglanz. In der Durchsicht rot. F. ca. 174°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Alkohol.

Lycopin[2], $C_{40}H_{56}$, isomer mit dem vorigen, der Farbstoff der Tomate (Solanum lycopersicum). Carminrote, samtglänzende Prismen oder Nadeln. F. 168—169°. Verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie Carotin, addiert Sauerstoff noch lebhafter wie dieses.

Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$[3], übertrifft seiner Menge nach das Carotin in den Blättern. Längliche Täfelchen oder Prismen, pleochromatisch von stahlblauem Glanz. F. 173—174°. Der Sauerstoff ist wahrscheinlich ätherartig gebunden.

Das Lutein des Hühnereies ist ein Isomeres des Xanthophylls, das sich von diesem nur durch den höheren Schmelzpunkt (F. 195—196°) unterscheidet.

Fucoxanthin (Phycoxanthin), $C_{40}H_{54}O_6$[4], ist wahrscheinlich zuerst von Stokes beobachtet, von Tswett und Kylin vom Xanthophyll getrennt in Lösung, von Willstätter und Page in Substanz erhalten worden. Es tritt neben den vier anderen Chloroplastenfarbstoffen in den Braunalgen (Phäophyceen) auf, deren Farbe dadurch bedingt ist, daß bei ihnen die Carotinoide, insbesondere das Fucoxanthin, vorwiegen und damit das Chlorophyll verdeckt wird. So enthält Fucus pro kg Trockensubstanz 1,76 g Chlorophyll, 0,59 g Fucoxanthin, 0,31 g Carotin, 0,3 g Xanthophyll. Bei Laminaria ist das Verhältnis 1,2 g : 0,53 g : 0,04 g : 0,25 g. Fucoxanthin kristallisiert entweder in bläulich glänzenden braunroten Prismen oder in großen sechsseitigen roten Tafeln. F. 160°. Es zeigt basische Eigenschaften. Die Lösungen sind namentlich im Licht gegen Sauerstoff sehr empfindlich.

Weitere Algenfarbstoffe.

Das als braunes Pigment der Phäophyceen beschriebene Phykophaïn ist ein Kunstprodukt. Bei Ausschaltung von Oxydasewirkung

1) Escher, Zeitschr. f. physiol. Chem. **83**. 198 (1913).
2) Willstätter u. Escher, ebd. **64**. 47 (1910).
3) Willstätter u. Mieg, Annal. d. Chem. **355**. 1 (1907).
4) Willstätter u. Page, ebd. **404**. 237 (1914).

durch schnelles Extrahieren wird es nicht gefunden. Nach Kylin[1] dürfte dieses braune Pigment erst durch Oxydation des in den Braunalgen auftretenden phenolartigen Fucosans gebildet werden. Das Fucoxanthophyll von Tswett ist nach Willstätter mit dem Xanthophyll der Landpflanzen identisch. Die Farbstoffe anderer Algen sind weniger gut bekannt. Die einzelligen braunen Peridineen ebenso wie die ebenfalls fast immer braun gefärbten Kieselalgen (Diatomeen) führen wie alle näher untersuchten Algen Chlorophyll. Die die grüne Farbe überdeckenden Pigmente wurden hier verschiedenartig bezeichnet, wie Diatomin, Peridinin, Pyrrophyll usw. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich um bloße Gemische von Chlorophyll und Carotinoiden handelt.

Die Farbstoffe, die die Färbung der Cyanophyceen und Rodophyceen bewirken, Phycocyan und Phycoerythrin, sind anderer Natur. Neuere Untersuchungen bestätigen ihren Eiweißcharakter; sie sind bei den Proteiden näher beschrieben. Die bisher genannten Algenfarbstoffe sind in den Chromatophoren lokalisiert. Im Zellsaft gelöste Farbstoffe sind bei den Algen selten. Hier wäre zu nennen das Phykoporphyrin (Lagerheim 1895) aus Zygnema purpureum, ein rotvioletter Farbstoff, der mit dem Anthocyan gewisse Ähnlichkeit zeigt, und das Marennin (Ray Lankester 1886), ein blauer Farbstoff der Diatomae Navicula ostrearia, die auf Muscheln lebt und die Ursache der Grünfärbung der Austern bildet. Den das Chlorophyll begleitenden blauen, rot fluoreszierenden Farbstoff von Oscillaria prolificea nennt Turner (1917) Algocyan.

Farbstoffe der Bakterien und Pilze.

Bei einer größeren Anzahl von grün gefärbten Bakterien hat man das Vorhandensein von Chlorophyll und von Assimilationstätigkeit angenommen. Man kann aber sagen, daß es sich in solchen Fällen entweder um Übergangsformen zu Algen handeln dürfte, oder aber um Farbstoffe, die mit Chlorophyll nicht identisch sind. Um solche Übergangsformen zu Algen handelt es sich offenbar bei den von Nadson studierten Rhodosphaerium difforme und Chlorobium limicola, von denen die erstgenannte einen roten Farbstoff besitzt, der das Chlorophyll verdeckt, die letztere ein Chlorophyll, das zur Assimilationstätigkeit nicht befähigt ist. Um vom Chlorophyll verschiedene Pigmente handelt es sich offenbar bei Bacterium viride, Bacillus virescens (Dangeard) und einige andere Formen. Die nähere Untersuchung des Stoffwechsels solcher Bakterien hat dann auch ergeben, daß dieselben nicht zu assimilieren vermögen.

---

1) Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chem. **83**. 171 (1913). — Ber. d. d. bot. Ges. **36**. 10 (1918).

Als Bakteriopurpurin (Ray Lankester 1873) bezeichnet man das Pigment einer Anzahl roter Bakterien, wie B. photometricum, Chromatiumarten. Nähere Untersuchungen zeigten, daß der Farbstoff nicht einheitlich ist. Molisch (Die Purpurbakterien, 1907) nennt nur die rote Komponente Bakteriopurpurin, eine von ihm nachgewiesene grüne, als Bakteriochlorin bezeichnete, ist von Chlorophyll verschieden. Nach Molisch und Arcichovskij sind übrigens mindestens drei spektrometrisch verschiedene Purpurfarbstoffe zu unterscheiden. Die genannten Farbstoffe lassen sich durch Alkohol extrahieren, was auf ihren Lipoidcharakter deutet. Auch gibt das Bakteriopurpurin die Carotinreaktion mit konz. Schwefelsäure (Blaufärbung). Von diesen roten Farbstoffen ist das Zoopurpurin des Infusoriums Blepharisma lateritium verschieden.

Prodigiosin, nach Griffiths (1892) $C_{38}H_{56}NO_5$, ist der rote Farbstoff von Micrococcus prodigiosus. Pyocyanin, der fluoreszierende Farbstoff von Bacillus pyoceaneus, ist wahrscheinlich stickstoffhaltig und nicht einheitlich. Über die Farbstoffe vieler roter Bakterien ist nichts Näheres bekannt, dagegen sind die Bedingungen der Farbstoffbildung studiert. Aus der Art der Muttersubstanzen, aus denen die Farbstoffe hervorgehen, kann mitunter auf die Natur der Farbstoffe selbst geschlossen werden. Zahlreiche farbstoffbildende Bakterien wurden von Beijerinck studiert. Dunkle, braune bis schwarze Pigmente werden insbesondere durch Oxydation aromatischer Substanzen gebildet. Acetobakter melanogenum bildet auf leichten Biersorten ein tiefbraunes Pigment, das wahrscheinlich p-Benzochinon enthält; Microspira tyrosiniatica oxydiert Tyrosin zu Melanin (Beijerinck 1911). Nach Thorpe (1895) hat das braune Pigment von B. brunneum die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$. Wie den Melaninen gehören einige Bakterienfarbstoffe auch den Carotinoiden an.

Die Farbstoffe höherer Pilze sind ebenfalls zum Teil Carotinoide, zum Teil Melanine; einige dürften besonderer Art sein. Die Verfärbungen der Pilze werden im Volke oft als Zeichen der Giftigkeit aufgefaßt, was aber in vielen Fällen nicht zutrifft. Es handelt sich nach den Untersuchungen von Bertrand, Bourquelot, van Berks, soweit man die Verhältnisse näher untersuchte, immer um die Wirkung oxydierender Fermente (Tyrosinase, Phenolasen, Laccase) auf phenolische Pilzbestandteile. Die Verfärbungen können dabei recht ungleich sein. So verfärbt sich Boletus cyanescens rein blau. Die Muttersubstanz dieser Verfärbung soll das Boletol sein. Bei Boletus luridus entsteht eine Mischfarbe von Grün aus dem Blau der Verfärbung und dem Gelb des Pilzfleisches. Boletus subtomentosus wird rot. Die Russulaarten werden erst rosenrot, dann rotbraun, schließlich schwarz.

Einige dieser Farbstoffe sind auch analysiert worden. So beschreiben Kotake und Naito[1] einen schwarzbraunen Körper, der wahrscheinlich an Zucker gebunden in Lycoperdon gemmatum auftritt, das Gemmatein, $C_{17}H_{12}O_7$, der bei der Kalischmelze p-Oxyphenylessigsäure, bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Homogentisinsäureanhydrid, $C_8H_6O_3$, liefert und damit dem Tyrosin nahesteht. Der melaninartige Farbstoff von Aspergillus niger wurde Aspergillin genannt; der rote Farbstoff des Fliegenpilzes, Amanitin, soll der Formel $C_{19}H_{18}O_6$ entsprechen. Sauren Charakter haben die Rhizopogonsäure, $C_{14}H_{18}O_2$, rote Kristalle aus Rh. rubescens, Polyporussäure, $C_9H_7O_2$ (?), aus Polyporusarten. Den grünen Farbstoff, den Peziza aeruginosa auf faulendem Holz erzeugt (Xylochlorinsäure, Fordos 1863), erhielt Liebermann (1874) in Form kupferglänzender, vierseitiger Plättchen. Er färbt Wolle und Seide direkt grünblau an.

Spezifische Farbstoffe höherer Pflanzen.

Crocetin[2], $C_{10}H_{14}O_2$, Spaltungsprodukt des Crocins aus Crocus sativus (Safran). Rotes, nicht kristallisierendes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und organischen Lösungsmitteln. Gut kristallisierende Alkalisalze. Ungesättigt. Eine Hydroxylgruppe. Scheint den Carotinen und den Terpenen in gewisser Hinsicht verwandt zu sein, da es einerseits mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung gibt, andererseits nach längerem Stehen in alkalischer Lösung den Geruch nach ätherischem Safranöl entwickelt.

Rhinacanthin, $C_{14}H_{18}O_4$, aus der Wurzel von Rhinacanthus communis, ist ein Chinonderivat (Liborius 1880). Genistein, $C_{14}H_{10}O_5$, farblose Nadeln, neben Luteolin im Färberginster, Genista tinctoria, soll ein Trihydroxyphenylketocumaran sein (Perkin und Newbury 1899). Durasantalin, $C_{16}H_{12}O_5$, von Andropogon sorghum (Red dura), rotes Pulver (Perkin 1910). Hypericin[3], Hypericumrot, $C_{16}H_{10}O_5$, Farbstoff der dunklen Flecken der Blätter und Blüten des Tüpfel-Hartheues (Hypericum perforatum), im Volksmund als „Johannisblut" bezeichnet. Dunkelviolettes glänzendes Pulver. Das Spektrum ist jenem des Blutfarbstoffs sehr ähnlich. Fukugetin, $C_{17}H_{12}O_6$, aus japanischem Farbholz, gelbe Kristalle, F. 290° (Perkin u. Phipps 1904).

Safflor, die getrockneten Blumenblätter der Färberdistel, Carthamus tinctorius, früher viel angewandt, enthält das als Farbstoff bedeutungslose Safflorgelb, $C_{24}H_{30}O_{15}$, sowie den eigentlichen Farbstoff Carthamin, $C_{25}H_{24}O_{12}$, ein dunkelrotes Pulver, aus Pyridin. Nadeln,

1) Kotake u. Naito, Zeitschr. f. physiol. Chem. **90**. 254 (1914).
2) Decker, Arch. d. Pharm. **252**. 139 (1914).
3) Černy, Zeitschr. f. physiol. Chem. **73**. 371 (1911).

F. 228—230°. Enthält 6 oder 7 OH-Gruppen. Kochen mit verdünntem Alkali liefert p-Cumarsäure und p-Oxybenzaldehyd.[1]

Bixingruppe. Bixin, $C_{26}H_{30}O_4$ nach Herzig und Faltis[2], $C_{25}H_{30}O_4$ nach Heiduschka und Panzer[3], der Farbstoff des Orlean, der wachsartigen Substanz, die die Samen von Bixa orellana umgibt. Rote rhombische Kristalle, die gegen 190° schmelzen und beim weiteren Erhitzen unter Abspaltung von m-Xylol entfärbt werden. Sehr ungesättigt; wird an der Luft im Licht zersetzt. Diese Reaktion wie die Blaufärbung mit Schwefelsäure erinnert an das Verhalten des Carotins. Gibt direkt orangerote Färbungen auf Baumwolle, Wolle und Seide. Zur Färbung von Nahrungsmitteln.[4] Azafrin[5], wahrscheinlich $C_{31}H_{42}O_5$, dem Bixin sehr ähnlich, Wurzelfarbstoff des Azafrans, einer in Paraguay zum Färben benutzten Scrophulariaceae. Mit Bixin verwandt ist wahrscheinlich auch das Nyctanthin, $C_{20}H_{27}O_4$, das Hill (1907) aus den Blüten von Nyctanthes Arborstritis, Perkin (1912) aus jenen von Cedrela toona gewann. Ziegelrote, sechseckige Kristalle, F. 225—230°.

Rottlerin, $C_{33}H_{30}O_9$, der Farbstoff der Kamala, einer indischen Droge von Rottlera tinctoria stammend, die als Bandwurmmittel und zum Seidenfärben benutzt wird. Dürfte eine einbasische Carbonsäure, $C_{32}H_{29}O_7 \cdot COOH$, sein. Nadeln, F. 203°.

Lokansäure, $C_{36}H_{36}O_{21}$, Spaltungsprodukt des glukosidischen Farbstoffs Lokaonsäure im Chinagrün. Violettschwarzes, kristallinisches Pulver. Zerfällt mit konz. Lauge erwärmt in Phloroglucin und Delokansäure, $C_{12}H_8O_5$.

Stickstoffverbindungen unbekannter Konstitution.

(Alkaloide mit unbekannter Stammsubstanz.)

Eine ganze Anzahl noch ungenügend erforschter Alkaloide ist im Zusammenhang mit ihren besser bekannten Begleitern schon früher genannt worden, in der durch viele Erfahrungen bestätigten Voraussetzung, daß gemeinsam auftretende Basen sich chemisch sehr nahe stehen. Die Zahl der Alkaloide, über deren Chemismus noch sehr wenig bekannt ist, ist recht groß. Von einer ganzen Reihe kennt man nur einzelne Eigenschaften, wie Fällungsreaktionen, Wirkung usw. Wir erwähnen im folgenden nur die chemisch etwas genauer beschriebenen Pflanzenbasen,

1) Kametaka u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **97**. 1415 (1910).

2) Herzig u. Faltis, Monatsh. f. Chem. **35**. 997 (1914). — Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 927 (1917).

3) Heiduschka u. Panzer, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 546, 1525 (1917).

4) Zur Konstitutionsaufklärung siehe: Rinkes u. van Hasselt, Chem. Weekblad **13**. 436, 1224 (1916). — **14**. 888 (1917).

5) Liebermann u. Mühle, Ber. d. d. chem. Ges. **48**. 1653 (1915).

und zwar zunächst die wichtigeren und besser bekannten nach Pflanzenfamilien geordnet, dann eine Anzahl analysierter, aber sonst wenig studierter. Diese letzteren werden in einer Tabelle mit wachsendem Molekulargewicht aufgeführt, wobei indessen zu bemerken ist, daß die unsichere Formulierung vielfach keinen sicheren Schluß auf die ansteigende Komplizierung des molekularen Baues gestattet.

Kryptogamen. Die Zahl der spezifischen, alkaloidischen Verbindungen ist hier sehr gering. Wohl hat man viele Basen und „Gifte" beschrieben, aber von ersteren sind die meisten nicht- oder nur halbspezifisch, von letzteren müssen die meisten den chemisch noch nicht definierbaren Toxinen angereiht werden. Das gilt auch vom Muscarin des Fliegenpilzes, das man jahrzehntelang fälschlich mit dem Cholin in nächste Beziehung brachte. Das Amanitin aus Amanita phalloides erwies sich mit Cholin identisch. Als Amanitin bezeichneten auch Letellier und Speneux (1867) eine narkotische Substanz, die sie als glukosidisches Alkaloid betrachteten.[1] Der Bestätigung bedürfen ferner noch das Agarythrin aus Agaricus ruber (Russula rubra) (Phipson 1882), das giftige Bulbosin aus Amanita phalloides (Boudier), das Boletin aus Boletus edulis (Utz 1905).

In Ustilago maydis wurde das Ustilagin angegeben (Rademaker und Fischer 1887); aus Polyporus frondosus isolierten Bamberger und Landsiedel (1911) eine Base als weißes, nicht kristallisierendes Pulver.

Das einzige Pilzmaterial, das seiner großen Bedeutung wegen eingehend und mit Erfolg auf basische Spezialstoffe untersucht wurde, ist das Mutterkorn (Secale cornutum), die Überwinterungsform des parasitischen Pilzes Claviceps purpurea. Die Chemie desselben ist erst in den letzten Jahren wieder wesentlich gefördert worden durch Auffindung einer Reihe wirksamer Amine, die man ihrer nahen Beziehung zu den Aminosäuren wegen als proteinogene Amine bezeichnet hat. Diese Basen können wir nur als halbspezifische bezeichnen, insofern sie auch durch Fäulnisprozesse entstehen können, somit auch als Stoffwechselprodukte anderer Pilze in Betracht kommen und in geringer Menge schließlich sehr häufig auftreten könnten. Die unwirksamen Umwandlungsprodukte der Aminosäuren sind auch vielfach in anderen pflanzlichen und tierischen Materialien angetroffen worden, so daß man eine strenge Scheidung zwischen den halbspezifischen und unspezifischen nicht machen kann. Von diesen Verbindungen, die insgesamt in ihrer chemischen Natur erkannt sind und dementsprechend schon früher beschrieben wurden sind im Mutterkorn die folgenden nachgewiesen worden: p-Oxyphenyläthylamin, Imidazolyläthylamin, Agmatin, Isoamylamin, Putrescin, Cada-

1) Amanitin wurde auch der rote Farbstoff des Fliegenpilzes genannt (s. S. 284).

verin, Betain, Ergothionin, ferner Acetylcholin, Cholin und viele andere direkte Spaltungsprodukte von Eiweißstoffen und Nucleinsäuren.

Außer diesen Basen, von denen nur die erstgenannten und das Acetylcholin wesentlich an der Uteruswirkung des Mutterkorns beteiligt sind, kommen noch mehrere hochmolekulare eigentliche Alkaloide vor, unter denen nur Ergotinin und Ergotoxin wohldefiniert sind. Das Cornutin von Keller (zum Teil) und das Secalin von Jakobj sind mit Ergotinin identisch. Es sind noch eine ganze Anzahl von eigenartigen Verbindungen beschrieben worden (Sphacelinsäure, Ergotinsäure usw.), so neuerdings auch ein amorpher orangegelber Körper, der auch wirksam sein soll, das Ergoxanthein von Wenzell (1910).

Ergotinin, $C_{35}H_{39}N_5O_5$, kristallisiert in farblosen Nadeln. In Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol. Dreht sehr stark rechts. Wenig toxisch. Eine CH_3-Gruppe.

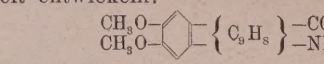
Ergotoxin, Hydroergotinin, $C_{35}H_{41}N_5O_6$, amorph. Hydrat des vorigen. Beide lassen sich ineinander umwandeln. Ergotoxin ist wahrscheinlich eine Carbonsäure, Ergotinin deren Lacton oder Lactam. Bei der trockenen Destillation geben die Alkaloide Isobutyrylformamid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Barger u. Ewins 1910). Ergotoxin ist einer der Träger der spezifischen Wirkung des Mutterkorns.

Bei Farnen sind bisher Alkaloide nicht beobachtet worden. Die Angabe eines Alkaloidgehalts (Filicin, Parry 1912) im Wurmfarnöl (Aspidium filix mas) bezieht sich wahrscheinlich nicht auf echte Alkaloide, sondern allgemein verbreitete Basen. In Equisetaceen soll nach Lohmann (1903) das Equisetin (aus Equisetum palustre) auftreten. In Lycopodiaceen wurden nachgewiesen: das Lycopodin (Bödeker 1881), $C_{32}H_{52}N_2O_3$, aus Lycopodium complanatum, bittere, zweisäurige Base, und das Pillijanin, $C_{15}H_{24}N_2O$, aus dem Pilijau (Lycopodium saururus), welches mit Nicotin verwandt sein soll (Arata und Canzoneri 1892).

Phanerogamen. Gymnospermen, Coniferen. Taxin, $C_{37}H_{51}NO_{10}$ (?), amorph. F. 82°. Giftig. In jungen Zweigen, Blättern und Samen des Eibenbaums (Taxus baccata). Die widersprechenden Angaben über die Giftigkeit der reifen roten Früchte ergeben sich aus der Tatsache, daß in diesen das giftige Alkaloid nur in den Samen enthalten ist und daher keine Vergiftungen auftreten, wenn letztere unverletzt bleiben.

Angiospermen. Monocotyledonen. Gramineen. Temulin, $C_7H_{12}N_2O$ (Hofmeister 1902). Sirupös. Reagiert alkalisch. Giftstoff des Taumellolchs (Lolium temulentum). Soll ein Pyridinderivat sein. Wirkt ähnlich dem Atropin.

Liliaceen. Colchicin, $C_{22}H_{25}NO_6$, der äußerst giftige Bestandteil aller Teile der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale). Es bildet eine amorphe, in Wasser allmählich lösliche Masse, die im feuchten Zustand aromatisch riecht. Das Colch. cryst. des Handels enthält Kristallchloroform. Linksdrehend. Ungemein bitter. Wird als Gichtmittel verwendet. Seine chemische Konstitution weicht von der der hochmolekularen Basen insofern ab, als der Stickstoff keinem Ringe angehört (s. a. Narcein). Es ist auch insofern abweichend konstituiert, als es ein Säureamid darstellt, da die Aminogruppe acetyliert ist. Die Konstitutionsformel läßt sich vorläufig so weit entwickeln:



Die Gruppe C_9H_8 enthält einen Ring, der bei der Kalischmelze und Oxydation des Alkaloids als Terephtalsäure und Trimellithsäure erscheint.[1] Die dem Methylester Colchicin entsprechende Säure Colchicein soll auch als solche in der Pflanze nachweisbar sein. Neuerdings[2] fand man das Colchicin auch bei Gloriosa superba, hier begleitet von einem Alkaloid $C_{23}H_{27}NO_6$, wahrscheinlich Methylcolchicin, und einem weiteren Alkaloid $C_{33}H_{38}N_2O_9$ oder $C_{15}H_{17}NO_4$.

Veratrumbasen. Die Alkaloide von Veratrum Sabadilla (Veratrum officinale, Schoenocaulon offic.) sind zusammengesetzter Art (s. Ester). Das Hauptalkaloid liefert als charakteristische Spaltbase das Cevin[3], $C_{27}H_{43}NO_8$, kristallisiert mit $3^1/_2\,H_2O$. F. wasserfrei gegen 200°. Ähnliche oder identische Spaltbasen liefern auch die weniger gut untersuchten Begleiter. Die alkaloidischen Spaltprodukte sind weit weniger giftig als die hochmolekularen natürlichen Alkaloide.

In der weißen Nieswurz (Veratrum album) sind 5 Alkaloide gefunden worden. Von diesen dürfte das ungemein giftige Protoveratrin, $C_{32}H_{51}NO_{11}$, zusammengesetzt sein. Kristalle, F. 250°. Reizt sehr zum Niesen. Die übrigen Alkaloide sind viel weniger giftig; sie scheinen Spaltprodukte zu sein. Protoveratridin, $C_{26}H_{45}NO_8$, entsteht aus dem vorigen. Das Jervin, $C_{26}H_{37}NO_3$, überwiegt der Menge nach.

Amaryllidaceen. Narcissin, $C_{16}H_{17}NO_4$, von Ewins (1910) in der Zwiebel der Narcisse gefunden, ist nach Asahina und Sugii (1913) identisch mit dem seit 1897 bekannten Lycorin von Lycoris radiata. Tutin (1911) fand die gleiche Base auch in Buphane disticha. Farblose, körnige Polyeder, F. 275°. Linksdrehend. In Lycoris radiata wird es vom Sekisanin begleitet (Morishima 1897), dessen Formel $C_{34}H_{36}N_2O_9$ wohl wie die des „Lycorin" auf das halbe Molekulargewicht reduziert werden dürfte.

1) Windaus, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1910, 1911, 1914.
2) Clewer, Green u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **107**. 835 (1915).
3) Freund u. Schwarz, Journ. prakt. Chem. (2) **96**. 236 (1918).

Papilionaceen. Lupinenalkaloide. In Lupinus luteus wurden nachgewiesen das Lupinin und Spartein, in Lupinus albus, L. angustifolius und L. perennis das racemische und d-Lupanin.

Spartein (Lupinidin), $C_{15}H_{26}N_2$, auch im Besenginster (Spartium scoparium, Stenhouse 1851), hier begleitet vom flüchtigen Genistein, $C_{16}H_{28}N_2$, und dem nichtflüchtigen Sarothamnin, $C_{15}H_{24}N_2$.[1] Spartein bildet eine ölige Flüssigkeit. Kp. 326°. Linksdrehend. Riecht coninähnlich, schmeckt sehr bitter. Die Struktur ist trotz vielfacher Untersuchungen noch nicht ganz aufgeklärt. Es sind zwei, wahrscheinlich unsymmetrisch gebaute Piperidinkerne durch eine aliphatische Kette verbunden.[2]

Lupinin, $C_{10}H_{19}NO$, bildet weiße, in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle. F. 67°. Linksdrehend. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr bitter, zeigt fruchtähnlichen Geruch. Gesättigter primärer Alkohol. Der Stickstoff ist in einem kondensierten Ringsystem gebunden wie im Spartein.

Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O$, Nadeln. Die racemische Form schmilzt bei 99°, die d-Form bei 44°. Die Konstitution dürfte der des Sparteins ähnlich sein, doch ist nur ein Stickstoffatom tertiär. Die früher behauptete Spaltung des Alkaloids durch Brom in alkoholischer Lösung in zwei einfachere Basen ist irrtümlich.[3] Oxylupanin, $C_{15}H_{24}N_2O_2$, im Rohlupanin von Lupinus angustifolius zu 38% enthalten, ist nach Beckel vielleicht erst bei der Isolierung entstanden. Retamin, $C_{15}H_{26}N_2O$, aus der Rinde und jungen Zweigen der Leguminose Retama sphaerocarpa dürfte den obigen Alkaloiden nahestehen. Es sei aber auch auf die in der Zusammensetzung ganz ähnlichen Alkaloide der Cytisingruppe hingewiesen, die ebenfalls in einiger Verbreitung bei Papilionaceen vorkommen und die als Chinolinderivate (s. d.) erkannt wurden.

Zygophyllaceen. Die Samenschale der Steppenraute (Peganum harmala) enthält drei Alkaloide: Harmin, Harmalin und Harmalol.

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, (Fritzsche 1847), bildet seidenglänzende Nadeln, die bei 257—259° schmelzen. Inaktiv; bildet farblose Salze, die in wässeriger Lösung blau fluorescieren. Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, (Göbel 1841), farblose Kristalle, F. 238°. Sehr bitter, inaktiv. Die Lösungen fluorescieren blau, die Salze sind gelb gefärbt. Harmalol, $C_{12}H_{12}N_2O$, (Göbel 1837), kristallisiert in braunen, grünlich schimmernden Prismen. F. 212°. In Wasser wenig, mit grüner Fluorescenz löslich.

1) Valeur, Compt. rend. de l'Acad. **167**. 26, 163 (1918).

2) Moureu u. Valeur, Ann. Chim. Phys. (8) **27**. 245 (1912). — Compt. rend. de l'Acad. **154**. 161, 309 (1912). — Corriez, Bull. Scienc. Pharm. **19**. 527, 533, 602 (1912). — Germain, Gaz. chim. ital. **42**. I. 447 (1912).

3) Beckel, Arch. d. Pharm. **249**. 329 (1911). — **250**. 691 (1912).

Die Lösungen sind rot gefärbt (Harmalarot, Farbstoff). Es entsteht auch aus Harmalin durch Erhitzen mit Salzsäure (Entmethylierung). Von O. Fischer[1] ist bereits eine Konstitutionsformel des Harmins angegeben worden. Sehr wahrscheinlich ist es jedenfalls, daß die Harmalaalkaloide gleichzeitig Pyrrol- und (Iso-)Chinolinderivate sind.

Rutaceen. Artarin, $C_{21}H_{23}NO_4$, rötlichgraues Pulver aus der Rinde von Xanthoxylon senegalense (Artar-Root, Fagare xanthoxyloides). Nach Giacosa und Soave (1889) ein Methylhydroberberin. Chloroxylonin, $C_{22}H_{23}NO_7$, (Auld 1909), bewirkt die dermatitische Reaktion des ostindischen Seidenholzes (Chloroxylon swietenia). Schwache, monoklin kristallisierende, neutral reagierende Base. F. 182°. α-Xantherin, $C_{24}H_{23}NO_6$, von Leprince (1912) aus der Rinde von Xanthoxylum ochroxylum erhalten. Farblose, an der Luft sich gelb färbende Nadeln. F. 186°. Daneben wurde ein zweites Alkaloid, β-Xantherin, nachgewiesen.

Caricaceen. Carpain, $C_{14}H_{25}NO_2$, das Alkaloid des Melonenbaums (Carica papaya). Farblose, glänzende Prismen. F. 121°. Alkalisch, rechtsdrehend. Sehr bitter. Herzgift. Nach Barger ist es das Lakton einer als Carpamsäure bezeichneten Aminosäure $C_{14}H_{27}NO_3$. Sekundäre Base. Wahrscheinlich ein Cyklohexanderivat. Barger[2] hat bereits eine Konstitutionsformel vorgeschlagen. Soll auch in der Caricacae Vasconcellea hastata auftreten.[3]

Cactaceen. Alkaloide der Anhaloniumarten. Anhalin (Hordenin) und Mezcalin s. S. 187. Die übrigen Alkaloide sind ähnlich zusammengesetzt und sind daher vielleicht auch fett-aromatischer Art. Es sind dies: Anhalamin, $C_{11}H_{15}NO_3$, Anhalonin und Anhalonidin, $C_{12}H_{15}NO_3$, Lophophorin, $C_{13}H_{17}NO_3$, Pellotin, $C_{13}H_{19}NO_3$.

Menispermaceen. In der Pareirawurzel von Cissampelos Pareira sind mehrere isomere Alkaloide enthalten; nach Faltis[4]: α-Bebirin, β-Bebirin und Isobebirin, $C_{21}H_{23}NO_4$. Nach Scholtz[5] ist die Formel $C_{17}H_{19}NO_3$; durch Aufnahme von Methylalkohol geht das amorphe Bebirin in das kristallisierte, $C_{18}H_{21}NO_3$, über. Die Alkaloide sind sehr wahrscheinlich Isochinolinderivate (wenigstens das Isobebirin). Über die Identität dieser Basen mit den Alkaloiden aus Buxus sempervirens (Buxin), des Beeberee-Baumes (Nectandra Rodiei, Bebeerin oder Bebirin) ist nichts Sicheres bekannt.

1) O. Fischer, Angermann u. Diepolder, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 99 (1911). — s. a. Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **101**. 1775 (1912). — **103**. 1973 (1913).

2) Barger, Journ. Chem. Soc. **97**. 466 (1910).

3) Wester, Pharm. Weekbl. 1914.

4) Faltis, Monatsh. f. Chem. **33**. 873 (1912).

5) Scholtz, Arch. d. Pharm. **249**. 408 (1911). — **250**. 684 (1912). — **251**. 136 (1913). — **253**. 622 (1916). — Scholtz u. Koch, ebd. **252**. 513 (1914).

Calycanthaceen. Calycanthin, $C_{11}H_{14}N_2$, in den Samen von Calycanthus glaucus (Eccles 1888) neben dem isomeren Isocalycanthin. Kristallisiert mit $^1/_2$ Mol. H_2O. F. 243—244° (wasserfrei). Bitter, giftig.

Loganiaceen. Im Rhizom des gelben Jasmins, Gelsemium sempervirens, wurden nachgewiesen: Gelsemin, $C_{20}H_{22}N_2O_2$[1], kristallisiert, wird von manchen als Gelseminin bezeichnet. F. 178°; rechtsdrehend. Physiologisch indifferent (Dale). Gelseminin (Sempervin) amorph; Gelsemoidin, amorph. Die amorphen Alkaloide wirken nach Sayre[2] sedativ und hypnotisch, nach Dale erstickend und Krampf erzeugend. Nach Göldner dürften die Alkaloide Chinolinderivate sein. Dafür spricht die Ähnlichkeit der Zusammensetzung, der Wirkung und die botanische Verwandtschaft mit der Strychnosgruppe.

Apocynaceen. Alkaloide von Fieberrinden. In der Quebrachorinde von Aspidosperma Quebracho sind eine Reihe von Alkaloiden gefunden worden, von denen das Quebrachin als identisch mit Yohimbin schon bei diesem (siehe S. 239) beschrieben wurde. Aspidospermin, $C_{22}H_{30}N_2O_2$, (Fraude 1878), Nadeln. F. 208°. Linksdrehend. Enthält eine Acetylgruppe und wahrscheinlich einen reduzierten Chinolinkern.[3] Aspidosamin und Hypoquebrachin sind nach Ewins nur Zersetzungsprodukte von Aspidospermin. Von Hesse sind (1882) noch das Aspidospermatin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, und das Quebrachamin beschrieben worden.

In der Paytarinde fand Hesse Paytin und Paytamin, isomere Basen, $C_{21}H_{24}N_2O$. Paytin kristallisiert. F. 156°. Alkalisch. Die falsche Quebrachorinde von Loxopterygium Lorentzii (Anacardiaceen) enthält das Loxopterygin, $C_{26}H_{34}N_2O_2$; die Alstoniarinde von Alstonia constricta das Alstonin (Chlorogenin), $C_{21}H_{20}N_2O_4$, Porphyrin und Alstonidin. Die Ditarinde von Alstonia scholaris: Echitamin, $C_{22}H_{28}N_2O_4$, kristallisiert, linksdrehend, stark basisch, wirkt lähmend. Stickstoffärmer sind die beiden amorphen Basen Ditamin, $C_{16}H_{19}NO_2$, und Echitenin, $C_{20}H_{27}NO_4$. Die Pereirorinde von Geissospermum Vellosii: Pereirin, $C_{19}H_{24}N_2O$, amorph; Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, kristallisiert, F. 160°, linksdrehend. Vellosin, $C_{23}H_{28}N_2O_4$, kristallisiert, F. 189°; einsäurige, tertiäre Base. Sehr giftig. Rechtsdrehend. Nach Zusammensetzung und physiologischem Verhalten dem Brucin verwandt.

Compositen. Im Kreuzkraut (Senecio vulgaris) neben Senecin das Senecionin, $C_{18}H_{25}NO_6$. Diesen offenbar nahe verwandt das Senecifolin, $C_{18}H_{27}NO_8$, und Senecifolidin, $C_{18}H_{25}NO$, aus S. latifolius. Die Alkaloide scheinen hydrolytisch spaltbar zu sein, wenigstens

1) Moore, Journ. Chem. Soc. **97**. 2223 (1910). — **99**. 1231 (1911).
2) Sayre, Pharmac. Journ. (4) **32**. 242 (1911).
3) Ewins, Journ. Chem. Soc. **105**. 2738 (1914).

gibt Senecifolin mit Alkali eine Säure, $C_{10}H_{16}O_6$, Senecifolsäure, und eine Base, $C_8H_{11}NO_2$, Senecifolinin.[1]

Ranunculaceen. Spaltbasen der Aconitumalkaloide. Aconin, $C_{25}H_{41}NO_9$, Spaltbase des Aconitins, wahrscheinlich auch des Japaconitins. Läßt sich auflösen in $C_{20}H_{21}(OH)_5 \cdot (OCH_3)_4 \cdot (NCH_3)$. Amorph, rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser. Pseudaconin, $C_{25}H_{41}NO_8$, enthält eine Hydroxylgruppe weniger. Rechtsdrehend. Bikhaconin, $C_{25}H_{41}NO_7$, Spaltungsprodukt des Bikhaconitins, ist noch um eine OH-Gruppe ärmer. Lycoctonin, $C_{25}H_{41}NO_8$, Alkamin des Lycaconitins und Myoctonins. Nadeln, F. 131—133°, rechtsdrehend; 4 (OCH_3)-Gruppen, (N—CH_3)-Gruppe. Isomer mit Pseudaconin. Die Salze dieser beiden Basen kristallisieren nicht und erschweren daher den Vergleich derselben. Jedenfalls stehen sich die alkaloidischen Grundkörper der Aconitumalkaloide ganz nahe.

Sehr unsicher sind die Kenntnisse über die Alkaloide der Helleboreen.[2] Die Wurzeln von Helleborus niger enthalten das Helleborin, prismatische Nadeln. Die Samen von Delphinium consolida enthalten drei Alkaloide, vorläufig als A, B, C bezeichnet, von diesen ist A in sechsseitigen Tafeln erhalten worden. F. 196°. Starke Base, wirkt curareartig. Die Samen von Delphinium ajacis führen das Ajacin, $C_{15}H_{21}NO_4 + H_2O$, Nadeln. F. 142°. Starke, tertiäre, ungesättigte Base. Ferner das Ajaconin, $C_{17}H_{29}NO_2$ (?), F. 162°. Aus den Samen von Delphinium staphisagria (Stefanskörner) wurde schon 1819 das Delphinin gewonnen. Es war nicht einheitlich; ebenso ist die Einheitlichkeit der übrigen Basen des gleichen Materials fraglich. Beschrieben wurden: Delphinin, $C_{31}H_{49}NO_7$ (?), ungemein giftig, inaktiv. Delphisin, wahrscheinlich isomer dem vorigen; Delphinoidin und Staphisagrin sind amorph.

Als Delphocurarin bezeichnete Heyl (1902) ein Gemenge von Alkaloiden, das in mehreren Delphiniumarten gefunden wurde und das seiner curareähnlichen Wirkung wegen auch als Ersatz für dieses empfohlen wurde. Aus dem Gemisch wurde eine kristallisierende Base $C_{23}H_{33}NO_7$ isoliert. F. 184°.

Berberidaceen. Neben Berberin wurden mehrere diesem wahrscheinlich nahestehende Alkaloide angetroffen, und zwar bei Nandina domestica das amorphe Nandinin, $C_{19}H_{19}NO_4$ (Eykmann 1885); in der Berberitzenwurzel und verwandten Arten das Berbamin, $C_{18}H_{19}NO_3$, (Hesse 1886), und das Oxyacanthin, $C_{19}H_{21}NO_3$ (Hesse 1886), wahrscheinlich das nächste Homologe desselben.

1) Watt, Journ. Chem. Soc. **95**. 466 (1909).
2) Keller u. Völker, Arch. d. Pharm. **251**. 207 (1913).

Name des Alkaloids und der Mutterpflanze	Zusammensetzung	Eigenschaften	Literatur
Jambosin (Myrtus Jambosa, Myrtaceen)	$C_{10}H_{15}NO_3$	Kristalle. F. 77°	Gerrard, Pharm. Journ. Trans. **14**. 717 (1884).
Echinopsin (Echinopsarten, Compositen)	$C_{11}H_9NO$	Nadeln. F. 152°. Giftig	Greshoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 360 (1901).
Daucin (Daucus carota, Umbelliferen)	$C_{11}H_{18}N_2$	Ölig, nicotinähnlich	Pictet u. Court, Ber. d. d. chem. Ges. **40**. 3771 (1907).
Mesembrin (Mesembrianthemumarten, Aizoaceen)	$C_{16}H_{19}NO_4$	Wirkt ähnlich wie Cocain	Hartwich u. Zwicky, Apoth.-Ztg. **29**. 925 (1914).
Laurepukin	$C_{16}H_{19}NO_3$	Amorph. F. ca. 100°	Aston, Journ. Chem. Soc. **97**. 1381 (1910).
Pukatein (Laurelia novae (Pukatea), Lauraceen)	$C_{17}H_{17}NO_3$	Kristalle. F. 200°	„ „ „
Laurelin	$C_{19}H_{21}NO_3$	Als Sulfat erhalten	„ „ „
Lobelin (Lobelia inflata, Campanulaceen)	$C_{18}H_{23}NO_2$	Alkalisch; kristallisiert nicht; sehr giftig	Siebert, Dissertat. Marburg 1891.
Nupharin (Nuphar luteum, Nymphaeaceen)	$C_{18}H_{44}N_2O_2$	Amorph, inaktiv	Grüning, Ber. d. d. chem. Ges. **16**. 969 (1883).
Laurotetanin (Tetranthera citrata und andere Lauraceen)	$C_{19}H_{23}NO_5$	Nadeln. F. 134°. Wirkung ähnlich Strychnin	Filippo, Arch. d. Pharm. **236**. 601 (1898).
Hodorin (Stemona sessilifolia, Stemonaceen)	$C_{19}H_{31}NO_5$	Amorph	Furuya, Arb. pharm. Inst. Berlin. **9**. 112 (1913).
Abrotin (Abrotannin) (Artemisia abrotanum, Compositen)	$C_{21}H_{22}N_2O$	Weiße Nadeln. Eigenartiger Geruch	Giacosa, Jahresber. der Chem. **1883**. 1356.
Hymenodictin (Hymenodictyon excelsum, Rubiaceen)	$C_{23}H_{40}N_2$	Kristalle. F. 66°. Bitertiär. Bitter. Schwaches Gift	Naylor, Ber. d. d. chem. Ges. **16**. 2771 (1883).
Flindersin (Flindersia australis, Rutaceen)	$C_{23}H_{26}N_2O_7$	Inaktiv. Ungesättigt. F. 182°	Matthes u. Schreiber, Ber. d. d. pharm. Ges. **24**. 385 (1914).

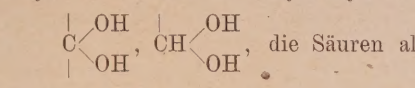
Name des Alkaloids und der Mutterpflanze	Zusammensetzung	Eigenschaften	Literatur
Aribin (Arariba rubra, Rubiaceen)	$C_{23}H_{20}N_4 \cdot 8H_2O$	Kristalle. Alkalisch, unzersetzt flüchtig. Bitertiär. F. 229° (wasserfrei)	Rieth u. Wöhler, Annal. d. Chem. **120**. 247 (1861).
Conessin (Wrightin) (Wrightia antidysenterica, Holarrhena africana, Apocynaceen)	$C_{24}H_{40}N_2$	Seidenglänzende Nadeln. F. 122°. Giftig	Ulrici, Arch. d. Pharm. **256**. 57 (1918). Giemsa u. Halberkann, ebd. **256**. 201 (1918).
Holarrhenin (Holarrhena congolensis, Apocynaceen)	$C_{24}H_{38}N_2O$	Seidenglänzende Nadeln. F. 197°. Linksdrehend.	Pyman, Journ. chem. Soc. **115**. 163 (1919).
Ibogain (Tabernanthe Iboga, Apocynaceen)	$C_{26}H_{32}N_2O$	Kristalle. F. 152°. Stark alkalisch. Anästhesierend	Dybowski u. Landrin, Haller u. Heckel, Compt. rend. Paris **133**. 748, 850 (1901).
Paucin (Pentaclethra macrophylla, Papilionaceen)	$C_{27}H_{39}N_5O_5 \cdot 6^1/_2 H_2O$	Gelbe Blättchen. F. 126°	Merck, Jahresbericht **1894**. 11.
Erythrophlein (Erythrophloeum guineense, Papilionaceen)	$C_{28}H_{43}NO_7$	Amorphes gelbes Pulver	Harnack, Arch. d. Pharm. **243**. 561 (1896).
Pilocereïn (Pilocereus Sargentianus, Cactaceen)	$C_{30}H_{44}N_2O_4$	Amorph. F. 82—86°	Heyl, Arch. d. Pharm. **239**. 451 (1901).
Skimmianin (Skimmia japonica, Rutaceen)	$C_{32}H_{29}N_3O_9$	Vierseitige Säulen; neutral. F. 175°	Honda, Arch. f. exper. Pathol. **52**. 83 (1904).
Imperialin (Fritillaria imperialis, Liliaceen)	$C_{35}H_{59}NO_4$	Nadeln. F. 254°. Linksdrehend. Herzgift	Fragner, Ber. d. d. chem. Ges. **21**. 3284 (1888).
Daphnolin	Daphnandra micrantha, Monimiaceen	$C_{34}H_{34}N_2O_6$	Zweisäurige Basen	Pyman, Journ. Chem. Soc. **105**. 1679 (1914).
Micranthin		$C_{36}H_{32}N_2O_6$		
Daphnandrin		$C_{36}H_{38}N_2O_6$		

Zusammengesetzte Pflanzenstoffe.

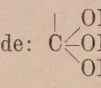
Wir verstehen unter zusammengesetzten Pflanzenstoffen solche, die unter dem Einfluß hydrolytischer Agentien, wie Säuren, Alkalien, Fermenten, sich in zwei oder mehrere Verbindungen zerlegen lassen. Bei dieser Hydrolyse, der Lösung oder Entbindung durch das Wasser (denn die genannten Agentien bewirken ausschließlich nur eine Beschleunigung der Wirkung des Wassers), werden stets die Elemente des Wassers, oder eigentlich dessen Ionen H und OH aufgenommen. Es sind stets Hydroxylverbindungen, deren Bindung unter Freiwerden der Hydroxyle infolge der Wasseranlagerung an die zu trennenden Komponenten gelöst wird. Allerdings muß man den Begriff der Hydroxylverbindungen dann recht weit fassen und auch die Carbonylverbindungen hier mitrechnen.

Was die Aminoverbindungen betrifft, so erscheinen deren natürliche Vertreter als Ammoniakderivate von Alkoholen und Säuren, also von Hydroxylverbindungen; sie sind selbst eigentlich zusammengesetzte Verbindungen, allerdings meist schwer hydrolysierbar, die wir aber weniger aus diesem Grunde, als deswegen nicht zu den zusammengesetzten Verbindungen zählen, weil wir aus guten Gründen überhaupt solche einfachste Komponenten, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Methylalkohol usw., nicht als selbständige Pflanzenstoffe im Sinne der „Bausteine“ ansehen wollen.

Die Carbonylverbindungen auf der anderen Seite sind dort, wo es sich nicht um die isolierten Verbindungen handelt, sondern um die infolge der Hydrolyse im Status des Entstehens befindlichen, sicher als Doppel- und Trihydroxylverbindungen zu betrachten, als welche sich manche ja auch sonst in ihrem Verhalten offenbaren. Die Ketone und Aldehyde erscheinen als Dihydroxyde:



die Säuren als Trihydroxyde:



Je nachdem nun diese verschiedenen Hydroxylverbindungen im weitesten Sinne miteinander unter Wasseraustritt in Verbindung treten, werden eine ganze Anzahl verschiedener Typen von zusammengesetzten Verbindungen gebildet. Indessen ist durch unsere obigen Einschränkungen

und der Tatsache, daß ätherartige Bindungen unter wahren „Bausteinen“ unter den Pflanzenstoffen sich so gut wie gar nicht vorfinden, die Zahl der Typen doch eine recht beschränkte. Wir gelangen daher zu einer höchst einfachen Einteilung der zusammengesetzten Pflanzenstoffe, die auch insofern ihre Berechtigung hat, als sie im großen ganzen mit der gewöhnlichen Einteilung der Naturstoffe übereinstimmt und dort, wo dies nicht der Fall ist, an Stelle der allmählich zerflatternden Begriffe eine bestimmtere Charakterisierung und Einordnungsmöglichkeit schafft. Allerdings ist die Einhaltung des im folgenden ausgeführten Einteilungsprinzips vorläufig vielfach noch dadurch erschwert, daß die Art der Bindung der Komponenten nur als sehr wahrscheinlich, nicht aber als sicher bewiesen gelten kann.

Unter ätherartigen Verbindungen verstehen wir solche, bei denen Monohydroxylverbindungen[1] miteinander verknüpft sind. Es wären hier also die Verbindungen vom Typus: $>C-O|H\ HO|-C<$, aber auch solche vom Typus: $>C-O|H\ H_2N|-C<$ und $>C-|NH\ H_2|N-C<$ zu verstehen. Solche Verbindungen sind sehr schwer hydrolysierbar und erwecken den Eindruck einfacher Verbindungen. Unter den Pflanzenstoffen sind aber derartige Verbindungen nicht oder nicht mit Sicherheit angetroffen worden.[2] Wo ätherartige Bindungen auftreten, handelt es sich entweder um intramolekulare Bindungen (wie z. B. beim Morphin), die auch bei der Auflösung nicht einen Zerfall des Moleküls in zwei Teile bedingen, oder aber es handelt sich um die schon wiederholt als von nicht zusammengesetzter Art bezeichneten Methyläther.

Ebensowenig wie die Anhydride der Monohydroxylverbindungen, brauchen uns jene der Trihydroxylverbindungen zu beschäftigen, denn diese (Säurenanhydride) gehören zu jenen, im Gegensatz zu den Äthern, nun wieder so leicht aufspaltbaren Verbindungen, daß sie nicht wie eigenartige Verbindungen sich verhalten. Wir haben hier den analogen Fall wie bei der intramolekularen Anhydridbildung (Dicarbonsäuren, Lactone, Lactame), bei welcher wir die betreffenden Verbindungen auch nicht aussonderten, also nicht den heterocyklischen einfachen Verbindungen zuzählten.[3]

---

1) Unter Mono-, Di- und Trihydroxylverbindungen verstehen wir solche, die am gleichen Kohlenstoffatom je eine oder aber zwei oder drei Hydroxyle tragen, zum Unterschiede von den mehrwertigen Verbindungen, bei welchen die Funktionen an verschiedenen Kohlenstoffatomen auftreten.

2) Ausnahmen werden später noch besonders hervorgehoben werden. Betreffend Ätherbindungen s. Cellulose, Aloine.

3) Ähnlich wie bei den einfachen Verbindungen die Stellung mancher Anhydride, die durch intramolekularen Zusammenschluß von Säure- und Alkoholgruppe entstanden sind (s. z. B. die Cumarine), nicht eindeutig ist, ebenso spielen manche aus Alkohol und Säuren sich aufbauenden zusammengesetzten Verbindungen als solche eine untergeord-

Da nun weiter Dihydroxylverbindungen (Ketone und Aldehyde sich weder untereinander noch mit Säuren in ihren charakteristischen Funktionen vereinigen[1], verbleiben von den sechs Kombinationen (Mono mit Mono, Di mit Di, Tri mit Tri, Mono mit Di, Mono mit Tri, Di mit Tri) nur die beiden Fälle übrig, in welchen Monohydroxylverbindungen, also Alkohole sich mit Di- und mit Triverbindungen, also mit Aldehyden (Ketonen) oder mit Säuren paaren. Die ersteren Verbindungen, aus Alkohol und Aldehyden, nennt man, wie früher schon ausgeführt, Acetale, die Verbindungen von Alkoholen mit Säuren sind die Ester. Wir können also die zusammengesetzten Pflanzenstoffe, wenn wir wollen, ganz einfach in Acetale und Ester einteilen. Wir werden aus den folgenden Gründen eine nur wenig modifizierte Einteilung treffen:

Zunächst ist der Ausdruck Acetal wenig gebräuchlich, da die einfachsten Acetale keine große Rolle in der Chemie spielen, die natürlichen Acetale aber immer anders bezeichnet wurden. Denn die aldehydischen Verbindungen, die sich am Aufbau der zusammengesetzten Pflanzenstoffe beteiligen, sind Zuckerarten, und die Art der Bindung ist erst in neuerer Zeit erkannt worden. Die Verbindungen führen daher seit jeher, d. h. seitdem man solche Pflanzenstoffe überhaupt kennt, Namen, die an die Zuckernatur erinnern, sie heißen Kohlenhydrate oder Glukoside, je nachdem ob sich einzig Zuckerarten an ihrem Aufbau beteiligen oder ob neben den Zuckern noch andere Verbindungen auftreten.[2] Nun kommt hinzu, daß sich auch Aminoverbindungen an dieser Bindung beteiligen, sowie, daß in manchen Fällen die Art der Bindung unklar ist. Auch sind die Zuckerarten, wie wir wissen, selbst bereits wenigstens in gewissen Formen als Halbacetale, als innere Acetale zu betrachten. Aus allen diesen Gründen empfiehlt es sich, die erste große Unterabteilung der zusammengesetzten Pflanzenstoffe nicht als Acetale, auch nicht als Glukoside, sondern als glukosidische Verbindungen zu bezeichnen.

Auch die zweite Unterabteilung wird besser als jene der esterartigen Verbindungen bezeichnet, denn als Ester schlechtweg, da man nur so auch die hier sehr wichtigen Verbindungen unterbringen kann, die als Anhydride von Säuren und Aminen, als Säureamide, die Eiweiß-

nete Rolle oder werden als solche verkannt, da sie infolge ihrer leichten Aufspaltbarkeit schon bei den Operationen, die ihrer Isolierung oder ihrem Nachweis vorangehen, hydrolysiert werden können. Näheres siehe bei Ester.

1) Die Vereinigung der Aldehyde untereinander geschieht sehr leicht, aber in anderer Weise, indem nämlich Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, also wahre Synthesen stattfinden (s. Kondensation S. 71). Neuerdings sind allerdings auch einige Fälle sichergestellt, da Säuren mit Aldehyden zu zusammengesetzten Verbindungen sich vereinigen; in diesen Fällen ist aber die Aldehydgruppe als Halbacetal selbst in hydroxylierter Form vorhanden (s. z. B. Glucogallin).

2) Ein Teil der zusammengesetzten Verbindungen mit Zuckergruppen sind Ester, insofern der Zucker mit seinen alkoholischen Gruppen an Säuren gebunden ist.

stoffe umschließen. Auch bei den zusammengesetzten Verbindungen werden wir in jeder folgenden Gruppe solche Verbindungen aufnehmen, die nebenbei die Kennzeichen der vorhergehenden aufweisen. Doch empfiehlt es sich, diesen beiden Hauptgruppen schließlich noch eine besondere Gruppe von komplizierter zusammengesetzten Verbindungen anzureihen, die sowohl glukosidische wie esterartige Bindungen enthalten oder aber hinsichtlich der Vereinigung der Komponenten nicht mehr genügend erforscht sind, um über Zusammensetzung und Bindungsweise eine nähere Vorstellung zu erlauben. Der Übergang von solchen hochmolekularen Stoffen zu jenen, die sich chemisch allein nicht mehr definieren lassen und als biologische Gebilde anzusprechen sind, ist kein scharfer, kann vielleicht kein scharfer sein. Jedenfalls gebricht es an der nötigen Einsicht, um diese Verhältnisse, die das Problem des Wesens des Lebens berühren, hier vom Standpunkt der Chemie behandeln zu können.

Die Bindung der Komponenten erfolgt in den meisten Fällen durch Sauerstoffatome. Stickstoffverbindungen treten in allen Unterabteilungen der zusammengesetzten Verbindungen auf. Bei den Estern können sie sowohl im alkoholischen wie im sauren Anteil vorkommen. Bei den glukosidischen Verbindungen kennt man mehrere Untergruppen von Verbindungen, in welchen der Nichtzucker, das sogenannte Aglykon, stickstoffhaltig ist, doch kann auch der Zucker ein Aminozucker sein (Chitin). An der Bindung der Komponenten beteiligt sich der Stickstoff bei allen Säureamiden: $OC-\boxed{OH\ H}NH\cdot C<$, aber sehr wahrscheinlich auch bei manchen Glukosiden (siehe Nucleoside). Bei den Senfölglukosiden ist die Zuckerkomponente vermittelst des Senfölschwefels mit dem Nichtzucker verbunden.

Die Abgrenzung der zusammengesetzten Verbindungen von den einfachen ist nicht immer ganz sicher durchführbar. Wir haben als Unterscheidungsmerkmal die Konstitution gewählt und nennen alle Verbindungen einfach, deren Kohlenstoffkette nicht durch andere Atome völlig durchbrochen wird. Aber die Konstitution ist erst aus dem Verhalten abgeleitet und nun zeigen manche Verbindungen ein Verhalten, das die Entscheidung über die Art der Bindung der Anteile schwierig gestaltet. So hat man auf der einen Seite z. B. eine ganze Anzahl von Verbindungen für zusammengesetzt gehalten, weil sie schon beim Behandeln mit verdünnten Alkalien Phloroglucin abspalten. Es handelte sich dabei aber um Chalkonderivate und diesen nahestehende Verbindungen (s. S. 192), die allerdings zum Teil in Form von zusammengesetzten Verbindungen, Glukosiden, natürlich auftreten und überdies insofern einige Ähnlichkeit mit den Glukosiden zeigen, als das Phloroglucin selbst infolge seines süßen Geschmacks an die Zucker erinnert. Speziell bei den

Glukosiden, als nicht allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, läßt sich ihr Wesen als zusammengesetzte Verbindungen auch durch die Einwirkung spezifischer Fermente gut feststellen. Aber mitunter ist auch dieser gelinderte Eingriff in das molekulare Gefüge für die Erkennung einer zusammengesetzten Verbindung nicht ganz sicher verwertbar. Auf der einen Seite kann es bloß am Fehlen des spezifisch angepaßten Enzyms liegen, wenn die Hydrolyse nicht gelingt, auf der anderen werden ja auch einfache Verbindungen durch Enzyme abgebaut. Wir brauchen da nicht gleich an die eigentlichen Gärungen zu denken; den einfachsten Fall der fermentativen Lösung von Kohlenstoffbindungen zeigen uns die Blausäureglukoside bzw. deren Cyanhydrine: $R-\overset{H}{\underset{CN}{C}}(OH)=R-\overset{H}{C}O+HCN$.

Während man also manche Verbindungen infolge ihres Verhaltens leicht als zusammengesetzt im Sinne unserer Definition halten könnte, während sie in Wirklichkeit nur leicht lösbare C – C-Bindungen aufweisen, ist umgekehrt in einigen Fällen behauptet worden, daß gewisse Verbindungen, die man in Analogie mit anderen verwandten Pflanzenstoffen als zusammengesetzt geschätzt hätte, ununterbrochene Kohlenstoffketten aufweisen. Solche Verbindungen sind z. B. das Chitin, das Lykoperdin, die Pyrimidinnucleoside. Indessen mahnt gerade das letzte Beispiel zur Vorsicht und es dürfte sich in den genannten Fällen, trotzdem die Verbindungen sich gegenüber hydrolytischen Einflüssen nicht normal zu verhalten scheinen, wahrscheinlich doch um wahre Glukoside handeln.

Ein Kriterium für die Konstatierung, ob es sich um eine zusammengesetzte Verbindung handelt oder nicht, könnte auch darin gesehen werden, daß bei der Hydrolyse derselben stets Wasser chemisch gebunden wird. Aber auch dieses Kriterium ist nicht immer verläßlich. Allerdings erscheint z. B. bei der Spaltung der Cyanhydrine kein gebundenes Wasser in den Produkten des enzymatischen Abbaues. Aber einerseits ist es doch sehr wahrscheinlich, daß auch bei diesen Spaltungen Wasser intermediär eine chemische Rolle spielt, und schon bei der alkoholischen Gärung ist wegen der Labilität der ersten Zwischenprodukte der Zuckerspaltung die Sachlage eine nicht mehr sicher verfolgbare, dann aber kann man auch bei den zusammengesetzten Verbindungen mitunter im Zweifel sein, ob eine Bindung von Wasser stattgefunden hat. So ist z. B. früher behauptet worden, daß das Sinigrin ohne Aufnahme von Wasser in Allylsenföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat zerfalle, aber nur deswegen, weil man es zu $C_{10}H_{18}O_{10}NS_2K$ formulierte, während es in Wirklichkeit 1 Mol. H_2O enthält, $C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O$, und somit nicht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{18}O_{10}NS_2K = C_4H_5NS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4,$$

sondern nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O = C_4H_5NS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$

hydrolysiert wird. Noch viel schwieriger liegen die Verhältnisse, wenn die Hydrolysenprodukte noch sehr hochmolekular sind oder sich nicht in reiner Form fassen lassen.

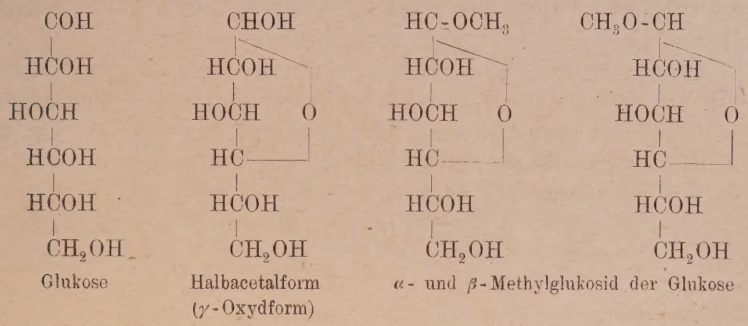
Die gesichertesten Anschauungen über den Bau zusammengesetzter Verbindungen liefert der nach durchsichtigen Methoden ausgeführte Wiederaufbau der Verbindung aus ihren Spaltungsprodukten. Er ist neuerdings vielfach mit gutem Erfolg bei den aus heterogenen Komponenten aufgebauten Pflanzenstoffen (Glukoside, Peptide, Glukodepside, Ester) durchgeführt worden, während die Ermittlung der Struktur der zusammengesetzten Kohlenhydrate bzw. deren künstlicher Aufbau unter der Schwierigkeit der großen Zahl der Isomeriemöglichkeiten leidet.

Die Zahl der Komponenten ist bei den einzelnen Gruppen sehr ungleich. Unter den glukosidischen Pflanzenstoffen sind die eigentlichen Glukoside meist nur aus ganz wenigen und verschiedenen Anteilen zusammengesetzt. Bei den Kohlenhydraten erreicht das Molekulargewicht oft einen sehr hohen, nicht genau feststellbaren Wert durch Vereinigung sehr vieler gleichartiger Zucker (Reservekohlenhydrate vom Typus der Stärke, Zellwandpolysaccharide). Bei den esterartigen Verbindungen sind es wieder die eigentlichen Ester, die nur aus wenigen heterogenen Komponenten aufgebaut sind, während die Säureamide in Form der Proteine eine Gruppe sehr hochmolekularer, hier aber aus sehr vielen verschiedenen „Bausteinen“ aufgebauten Verbindungen darstellen.

Glukosidische Verbindungen.

Unter glukosidischen Verbindungen verstehen wir solche, bei welchen Aldehyd- (oder Keton-)Zucker als Aldehydhydrate mit alkoholischen Verbindungen acetalartige Verbindungen eingehen. Im weiteren werden hier alle jene Verbindungen beschrieben, deren konstitutiver Aufbau zwar in dieser Richtung noch ungenügend erforscht ist, die sich aber sonst den beiden großen Gruppen der zusammengesetzten Kohlenhydrate und der Glukoside zugehörig erweisen, von welchen eine Reihe von Vertretern als von glukosidischem Bau im Sinne obiger Definition sichergestellt sind. Bei den Kohlenhydraten handelt es sich um Verbindungen der Zucker als Aldehydhydrate (bzw. als Halbacetale) mit ihresgleichen, indem wahre alkoholische Gruppen des einen Moleküls mit den aldehydischen eines anderen sich vereinigen. Bei den Glukosiden handelt es sich meist um phenolische Hydroxylgruppen, die mit den Zuckern als Aldehyden zu Acetalen sich vereinigen. Doch umfaßt der jetzige Glukosidbegriff auch Verbindungen mit anderen Aglykonen als Phenolen und diesen verwandte Stoffe (s. d.).

Die Zusammenfassung der Kohlenhydrate und der Glukoside ist auch deshalb berechtigt, weil die tiefere Einsicht in das den beiden Gruppen Gemeinsame durch das Studium des künstlichen Aufbaues von Verbindungen, die zwischen beiden stehen, gewonnen wurde. Dieses Studium ist durch die bahnbrechenden Arbeiten E. Fischers (seit 1893) eröffnet worden. Beim Behandeln von Zuckerarten, wie Traubenzucker, mit einfachen Alkoholen, z. B. Methylalkohol, und Salzsäure wurden die einfachsten Glukoside, nämlich zwei isomere Methylglukoside erhalten, neben einer sirupösen Substanz, die früher für das Dimethylacetal des Zuckers gehalten wurde und erst vor wenigen Jahren von E. Fischer[1] als ein drittes Isomeres erkannt wurde. Die Glukoside wurden, dem alten Brauch entsprechend, isomere Verbindungen in der Reihenfolge ihrer Entdeckung mit den Zeichen α, β, γ usw. zu versehen, als α-, β- und γ-Glukoside bezeichnet. Dadurch ist allerdings eine Verwirrung leicht möglich, da man die Verbindungen je nach dem Ort der inneren Anhydridbildung im Zuckermolekül ebenfalls als α-, β-, γ-Verbindungen usw. bezeichnen kann. Bis zur Entdeckung des 3. Isomeren war die Möglichkeit der Verwirrung gering, da man für alle Glukoside die gleiche Struktur des γ-Rings (Fünfrings) annahm. Das neue Glukosid aber, welches als das 3. der Reihe mit γ bezeichnet wurde, ist offenbar von anderer Struktur und in Hinsicht auf diese also gerade keine γ-Verbindung. Nef[2] hatte auch für die beiden zuerst bekannten Glukosidreihen



Glukose | Halbacetalform (γ-Oxydform) | α- und β-Methylglukosid der Glukose

eine verschiedene Struktur angenommen und das α-Glukosid Fischers als Verbindung mit γ-Oxydring, das β-Glukosid als solche mit β-Oxydring (Vierring) angesehen. Nach E. Fischer ist aber diese Anschauung nicht stichhaltig und die beiden zuerst bekannten Methylglukoside sind weiter als stereoisomer zu betrachten. Durch die Bildung von Halbacetalen s. S. 130) tritt in den Zuckerarten ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, dasjenige, das die Aldehydfunktion trägt, auf, damit die Möglich-

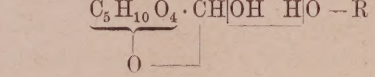
1) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 1980 (1914).
2) J. U. Nef, Annal. d. Chem. **403**. 331 (1914).

keit neuer Stereoisomerien. Diese Isomerien, die auch schon bei den Zuckern selbst vorhanden sind, werden aber erst dort deutlicher, wo durch die Fixierung des bisher freien Hydroxyls des Aldehydhydrats die leichte Umwandlung der stereoisomeren Formen ineinander verhindert wird.

Die beiden Methylglukoside unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten gegenüber Enzymen. Diejenige Verbindung, die sich durch Hefenenzym (Hefenglukase) und durch Malzenzym in Zucker und Alkohol spalten ließ, wurde als α-Glukosid bezeichnet; gegenüber Emulsin ist es beständig. Umgekehrt wird das andere stereoisomere Glukosid, β-Glukosid, ausschließlich durch Emulsin, nicht aber durch Hefen- oder Malzenzym gespalten. Die natürlichen Glukoside sind nun meistens durch Emulsin, nicht aber durch Hefe oder Malz spaltbar, weshalb man sie in die β-Reihe weist und ihnen eine dem Methylglukosid entsprechende Konfiguration zuspricht.

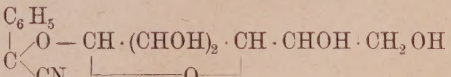
Das γ-Glukosid soll nach E. Fischer entweder den 3-, 4-, 6- oder 7-Oxydring enthalten.[1] Es ist bemerkenswert durch seine Resistenz gegen Alkali und seine leichte Hydrolysierbarkeit durch verdünnte Säuren, wodurch es an das Verhalten des Rohrzuckers erinnert. Wahrscheinlich gehören auch diesem Typus verschiedene natürliche Glukoside an. Das γ-Glukosid, welches vielleicht auch aus einem Gemisch von Stereoisomeren besteht, wird durch Enzyme wie Emulsin oder Hefenfermente kaum verändert. (Über die Struktur der zusammengesetzten Kohlenhydrate s. d.)

Allgemein läßt sich also sagen, daß man für eine ganze Anzahl natürlicher Glukoside und zusammengesetzter Zuckerarten eine nähere Vorstellung über deren feineren Aufbau besitzt und daß man bis auf weiteres die Glukoside als Anhydroderivate von Halbacetalen der Zuckerarten von der allgemeinen Formel



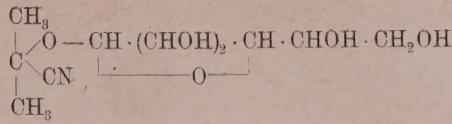
betrachten darf.

Im besonderen kämen dann den wichtigsten Typen der eigentlichen Glukoside nachstehende Formeln zu, wobei auf die stereochemische Konfiguration der Zucker nicht Rücksicht genommen wird:

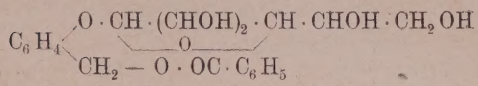


Benzaldehydcyanhydrin- (Mandelsäurenitril-)Glukosid

1) Irvine, Fyfe u. Hogg (Journ Chem. Soc. **107**. 524, 1915) nehmen in erster Linie den 3- (α-Oxyd-)Ring, in zweiter den 4- (β-Oxyd-)Ring an.



Acetoncyanhydrin-Glukosid (Linamarin)



Benzoyl-Salicylalkohol-Glukosid (Populin)

Weitere Konstitutionsformeln s. bei Glukoside.

Zusammengesetzte Kohlenhydrate.

Die zusammengesetzten Kohlenhydrate bilden die Hauptmasse der pflanzlichen Trockensubstanz. Sie sind die fast einzigen Konstituenten der Zellmembranen, sind neben den Fetten die Hauptmaterialien der Stoffreserven der Pflanze und spielen auch in ihren leicht löslichen weniger hochmolekularen Vertretern, die wir als zusammengesetzte Zuckerarten bezeichnen können, eine den einfachen Zuckern ähnliche dominierende Rolle im Pflanzenleben.

Eine recht große Mannigfaltigkeit im chemischen Aufbau ist trotz der Ähnlichkeit der Zuckerarten untereinander doch wieder dadurch gewährleistet, daß sich die verschiedenen Kohlenhydrate wesentlich durch die Anzahl der Komponenten, die Art und die Bindungsweise derselben unterscheiden

Die Zahl der Komponenten gibt uns das erste Einteilungsprinzip. Man kennt Verbindungen mit 2, 3, 4 und mehr Komponenten. Bei den höhermolekularen Verbindungen ist das Molekulargewicht meist bald nicht mehr feststellbar. Verbindungen von bekanntem Molekulargewicht mit mehr als 4 Zuckergruppen sind bisher nur durch künstliche partielle Hydrolyse gewonnen worden. Es empfiehlt sich, die natürlichen Verbindungen mit bis zu 4 Zuckermolekülen als selbständige Gruppe abzusondern und den übrigen, den Polysacchariden, als zusammengesetzte Zuckerarten gegenüberzustellen.

Nach der Art der Komponenten kann man Verbindungen mit gleichartigen und ungleichartigen Anteilen unterscheiden. Es können gleiche oder verschiedene Pentosen, Methylpentosen oder Hexosen untereinander zu Pentosanen, Methylpentosanen oder Hexosanen zusammentreten. Es können aber auch Pentosen mit Hexosen usw. gebunden vorkommen. Daß dies sicher möglich ist, lehrt die Isolierung einiger niederstmolekularer Vertreter solcher Saccharide mit gemischten Zuckerarten. Bei den höhermolekularen Sacchariden hat man, insbesondere bei denjenigen, die am Aufbau der Zellwände sich beteiligen, sehr viele

derartige Verbindungen beschrieben, doch dürfte es sich zumindest in der Mehrzahl der Fälle um Gemische von Sacchariden mit einheitlichem Grundkomplex handeln (s. Hemicellulosen). Im allgemeinen läßt sich sagen, daß mit steigendem Molekulargewicht diese Einheitlichkeit im Aufbau größer wird. Diejenigen Verbindungen, denen man das höchste Molekulargewicht zuspricht, wie Stärke und Cellulose, sind nur aus Glucoseanteilen zusammengesetzt.

Die Zuckerarten sind meist Aldohexosen bzw. -pentosen. Außer den wahren Zuckerarten beteiligen sich ausnahmsweise auch einige diesen sehr nahestehende Verbindungen, wie Aminozucker oder die Zuckeralkohole, am Aufbau kohlenhydratartiger Verbindungen. Eine größere Rolle spielen die Aldozuckersäuren, von denen die Galakturonsäure neuerdings als sehr allgemein verbreiteter Anteil vieler Zellwandstoffe erkannt wurde. Wo andere Säuren mit Zuckerarten verbunden auftreten, handelt es sich um Ester[1] (s. d.).

Die Art der Verkettung der Moleküle hängt nicht von der Art der Komponenten ab, wie man nach bisherigen Erfahrungen wohl annehmen darf, denn sie ist bei Pentosen, Hexosen, Aldosen, Ketosen im wesentlichen die gleiche; etwaige andere Verbindungen, wie Glukosamin, Zuckeralkohole, reagieren als mehrwertige Alkohole wie die Zuckerarten selbst, die als mehrwertige Alkohole jene acetalartigen Bindungen eingehen. Die aldehydischen Zuckersäuren endlich besitzen freie Säuregruppen, die der ganzen Verbindung saure Eigenschaften erteilen, sie zur Salzbildung und zur Bildung von Methylestern befähigen; hinsichtlich der Verkettung mit den übrigen Teilen dürften sich also auch diese Verbindungen ganz wie Zuckerarten, also wie mehrwertige Aldehydalkohole verhalten.

Daß die Art der Verkettung auch gleichartiger Zuckergruppen aber eine verschiedene sein kann, lehrt das ungleiche Verhalten gegen die Fehlingsche und ähnliche Lösungen. Manche Zuckerarten reduzieren diese direkt; sie müssen dann freie Carbonylgruppen enthalten. Diejenigen, die nicht reduzieren, enthalten alle diese Gruppen im gebundenen Zustand. Weitere Kennzeichen für die feineren Konstitutionsverhältnisse hat man nur wenige. Die schwere Hydrolysierbarkeit der Cellulose und ihrer nächsten Verwandten läßt das Vorkommen ätherartiger Bindungen vermuten. Über die Konstitution der Polysaccharide s. bei Stärke und bei Cellulose. Von keinem zusammengesetzten Saccharid ist die Konstitution völlig sichergestellt. Selbst für die bekanntesten Disaccharide hat man nur mehr oder weniger gut begründete Vorstellungen über die Art, wie die beiden Anteile miteinander zusammen-

1) Beziehungsweise um eine Übergangsform von Glukosiden zu Estern; siehe die Anmerkung S. 297.

hängen. Für den Rohrzucker hatte E. Fischer früher (1893) die folgende Struktur vorgeschlagen:[1]

Glukose: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH$ (O-Brücke zwischen CH und CH)

Fructose: $CH_2OH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot C \cdot CH_2OH$ (O-Brücke zwischen CH und C)

Vor kurzem hat sich E. Fischer (1914) noch geäußert, daß über die Bindungsart der Fructose im Rohrzucker noch nichts Sicheres bekannt sei und daß daher die Formeln für den Rohrzucker noch verfrüht seien. Haworth und Law[2] haben nun eine neue Formel angegeben, die auch die leichte Hydrolysierbarkeit des Rohrzuckers erklären soll. Diese wäre durch das Vorkommen der γ-Fructose bedingt, von welcher Irvine und Robertson[3] annehmen, daß sie den α-Oxydring aufweise und infolgedessen ihre große Reaktionsfähigkeit besäße. Sie reduziert Permanganatlösung, geht sehr leicht in die beständigeren Formen über, was aber nicht gegen ihre Präexistenz in natürlichen Verbindungen sprechen müsse. Dem Rohrzucker wird eine Formel zugesprochen, in welcher die Glukose als γ-Oxyd, die Fructose als α-Oxyd, (also in der γ-Form) vorgebildet sei:

Glukose: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH$ (O-Brücke zwischen CH und CH)

Fructose: $CH_2OH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH \cdot C \cdot CH_2OH$ (O-Brücke zwischen CH und C)

Bei der Hydrolyse des Rohrzuckers dürften nun in Wirklichkeit sehr komplizierte Verhältnisse auftreten, denn die α-oxydischen Formen können sich in γ-oxydische umformen, und außerdem ist jede dieser Formen wieder in je zwei stereoisomeren vorhanden, welche Verbindungen alle untereinander in einem gewissen Gleichgewichte stehen.

Für den direkt reduzierenden Milchzucker (Lactose) geben Haworth und Leitch[4] einen Konstitutionsbeweis für die Formel an:

Galaktose: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH$ (O-Brücke zwischen CH und CH)

Glukose: $CH_2OH \cdot CH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CHOH$ (O-Brücke zwischen CH und CH)

1) Auf die stereochemische Konfiguration ist hier nicht Rücksicht genommen.
2) W. N. Haworth u. J. Law, Journ. Chem. Soc. **109**. 1314 (1917).
3) Irvine u. Robertson, ebd. **109**. 1305 (1917).
4) W. N. Haworth u. G. C. Leitch, ebd. **113**. 188 (1918).

Zusammengesetzte Zuckerarten.

Wie bemerkt, sollen unter dieser Bezeichnung die Verbindungen mit 2, 3 und 4 Zuckermolekülen vereinigt werden, also die Di-, Tri- und Tetrasaccharide. Man spricht auch von Biosen, Triosen und Tetrosen, doch sollte letztere Bezeichnung nach Möglichkeit vermieden werden, da man darunter auch zwei-, drei- und vierwertige einfache Zucker versteht. Sie müssen vorläufig auch noch mitverwendet werden, da sie in einigen bereits eingeführten Namen festgelegt sind, so in Arabiose, Gentiobiose, Cellobiose, Mannobiose, Melibiose, Manninotriose. Solange es sich übrigens um natürliche Zucker handelt, ist eine Verwechslung wenig zu befürchten, da zwei- bis vierwertige natürliche Zucker eine problematische bzw. untergeordnete Rolle spielen, andererseits frei vorkommende Kohlenhydrate mit 5, 6 oder 7 Komponenten nicht bekannt sind. Unter Pentosen, Hexosen usw. wird man daher immer fünf- und sechswertige einfache Zucker verstehen, unter Biosen usw. aber in erster Linie Disaccharide usw.

Zwischen den zusammengesetzten Zuckerarten und den Polysacchariden können wir keine scharfe Grenze ziehen. Es dürften mitunter als Polysaccharide bezeichnete Kohlenhydrate nicht mehr als 4 Komponenten eingeschlossen haben und von gewissen als Tetrasaccharide bezeichneten, nicht mehr oder nicht mehr gut kristallisierenden Verbindungen, ist ein höheres Molekulargewicht nicht unwahrscheinlich. Immerhin sind die Di- bis Tetrasaccharide doch durch einige gemeinsame Eigenschaften von den meisten Polysacchariden unterschieden. Sie kristallisieren meist noch gut, ihre Individualität läßt sich daher meist sicherstellen, sie sind in Wasser löslich und erinnern dadurch und durch den mit der Löslichkeit verbundenen süßen Geschmack noch an die einfachen Zucker. Die niedersten Glieder sind auch noch in nicht zu starkem Alkohol löslich.

Disaccharide (Biosen). — Dipentosen. Arabinon, Arabiose, $C_{10}H_{18}O_9$, kann durch schonende Hydrolyse von Araban-Galaktan-Gummisäuren (Geddagummi, O'Sullivan 1890) erhalten werden. Süße amorphe, glasige Masse, sehr hygroskopisch, rechtsdrehend. Zerfällt in 2 Mol. l-Arabinose.

Pentohexosen. Glucoapiose, $C_{11}H_{20}O_{10}$, ist noch nicht rein dargestellt. Im Glukosid Apiin, welches bei der Hydrolyse neben Glukose die Oxymethyltetrose Apiose liefert.

Vicianose[1], $C_{11}H_{20}O_{10}$, Disaccharid aus d-Glukose und l-Arabinose, durch enzymatische Spaltung des Vicianins gewinnbar. Mannitähnliche Nadeln. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Rechtsdrehend. Süß.

1) Bertrand u. Weisweiler, Compt. rend. de l'Acad. **150**. 180 (1910). — **151**. 884 (1910).

Glucoxylose, $C_{11}H_{20}O_{10}$, wurde als Dibenzoylverbindung aufgefunden.

Primverose, $C_{11}H_{20}O_{10}$, ist ebenfalls eine Verbindung von Hexose und Pentose. Die Natur der Zucker ist noch unbekannt. Die Biose entsteht bei der enzymatischen Spaltung der Glukoside Primverin und Primulaverin. Kristalle. F. 209—210°.

Eine Methylpentose (Rhamnose) enthaltende zusammengesetzte Verbindung wird bei der Hydrolyse von Kombéstrophantin erhalten. Sie gibt bei der Spaltung Mannose, Rhamnose und Methylalkohol.

Hexosenderivate. Glukosedisaccharide.

Maltose, Malzzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entdeckt 1847 von Dubrunfaut, ist im Pflanzenreich recht verbreitet, mehrfach nachgewiesen in verschiedenen Organen, besonders in keimenden Samen und in Reservestoffbehältern. Sie ist ein Zwischenprodukt des Abbaues der Stärke und des Glykogens der Pilze. Zur Gewinnung der Maltose läßt man Diastase (Amylase) keimender Samen (Gerste, Malz) auf Stärke einwirken; man erhält neben ca. 80 % Maltose ca. 20 % Dextrin. Durch Maltase, ebenso durch Hydrolyse mittels verdünnter Säuren entstehen 2 Mol. Traubenzucker. Maltasehaltige Mikroben vermögen Maltose ganz ähnlich wie Traubenzucker zu vergären. Die Maltose wird daher durch gewöhnliche Brauereihefe vergoren und ist der Milchsäure-, Buttersäure-, der schleimigen Gärung usw. fähig. In den physikalischen Eigenschaften ist sie dem Traubenzucker sehr ähnlich; bildet harte, weiße Kristalle, die das Kristallwasser schwer abgeben. Stark rechtsdrehend, weniger süß als Rohrzucker. Fehlingsche Lösung wird direkt, ohne vorhergehende Hydrolyse reduziert; sie enthält also eine freie Aldehydgruppe. Nach Armstrong gehört sie der Reihe der α-Glukoside an.

Die isomere, nicht vergärbare Isomaltose, von E. Fischer (1895) aus Traubenzucker und konzentrierter Salzsäure gewonnen, ist wie Gentiobiose, Cellobiose ein β-Glukosid (s. auch bei Stärke).

Gentiobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, kommt nach Bridel (1911) auch frei in der Wurzel von Gentiana lutea vor; sonst nur als Spaltungsprodukt des Trisaccharids Gentianose. Mit Emulsion oder Schwefelsäure tritt Hydrolyse in 2 Mol. Glukose ein. Zemplén[1] konnte die Verbindung auch aus Glukose vermittels Emulsin aufbauen. Kristalle. F. 190—195°. Reduziert Fehlingsche Lösung. Rechtsdrehend.

Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, entdeckt von Wiggers (1832) im Mutterkorn (Mycose), von Berthelot (1859) in der sogenannten Trehala-Manna, die durch den Stich von Insekten auf Stengel und Blütenboden

1) Zemplén, Ber. d. d. chem. Ges. **48**. 233 (1915). — s. auch Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. **157**. 732 (1913).

von Echinopsarten entsteht. E. O. v. Lippmann[1] fand den Zucker in Form von Tröpfchen an den Blüten von Carex brunescens nach einem kurzen Frost im Juli. Trehalose ist in Pilzen, Boletus, Aspergillus, usw. öfters nachgewiesen worden. Bildet rhombische Prismen. F. 97°. Stark rechtsdrehend. Reduziert erst nach der Hydrolyse.

Die folgenden Glukosedisaccharide Turanose, Amygdalose und Cellobiose sind bisher nur als Spaltungsprodukte höherer Kohlenhydrate bekannt.

Turanose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Abbauprodukt von Melecitose durch verdünnte Säuren. Amorph. Sehr süß. Rechtsdrehend.

Amygdalose, Amygdalinbiose, noch wenig bekannter Zucker, nicht direkt reduzierend, amorph; kann aus dem Glukosid Amygdalin durch enzymatische Spaltung (Saft der Schnecke Helix pomatia) freigemacht werden. Sehr ähnlich der Maltose.

Cellobiose, Cellose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, von Skraup und König (1901) in Form des Octoacetats $C_{12}H_{14}O_{11}\cdot(COCH_3)_8$ erhalten durch Behandeln von reiner Cellulose mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Sie bildet das einfachste zusammengesetzte Abbauprodukt der Cellulose, steht also zu dieser im gleichen Verhältnis wie Maltose zu Stärke. Kristallinisches Pulver. Reduziert direkt. Schwach süß, rechtsdrehend. Nicht mit Hefe vergärbar.

Aus Hexosen gleicher Art setzt sich auch die Mannobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, zusammen, die als Spaltungsprodukt des Salepschleims und frei in den Samen von Ceratonia siliqua angegeben wurde.

Aus ungleichartigen Hexosen sind aufgebaut: Rohrzucker, Lactose und Melibiose.

Rohrzucker, Saccharose, Sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Geschichtliches s. S. 4. In europäischen Pflanzen, darunter in der Zuckerrübe 1747 von Marggraf entdeckt. Zur Zeit des Beginns der Rübenzuckerfabrikation enthielt die Zuckerrübe etwa 5% Rohrzucker; durch die Rübenzucht hat man allmählich den Gehalt bis zu 20% und mehr zu erhöhen verstanden. Im Saft der zuckerreichsten Teile des Zuckerrohrs sind 14—20% Rohrzucker enthalten. Die Rübenzuckerproduktion ist in den letzten Jahren gegenüber jener des Zuckers aus dem Zuckerrohr stark zurückgegangen; nachdem sie sie bereits beträchtlich überflügelt hatte, war sie vor Ausbruch des Weltkrieges etwas kleiner. Die Produktion des Rübenzuckers betrug 1915/16 nur die Hälfte und 1917/18 nur noch ein Drittel jener des Zuckers aus dem Zuckerrohr. Von lokaler Bedeutung sind vorübergehend die Zuckerhirse (Sorghum saccharatum), der Mais gewesen; ferner werden aus Zuckerahorn- und Palmensaft beschränkte Mengen Rohrzuckers gewonnen.

1) E. O. v. Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3431 (1912).

Die Zusammensetzung des Rohrzuckers ermittelte 1834 Liebig. Berthelot bewies die Identität der Zucker aus Sorghum, Ahorn, Johannisbrot mit Rohrzucker. Rohrzucker gehört zu den verbreitetsten Kohlenhydraten. Vielfach wurde er neben seinen Hydrolysenprodukten Trauben- und Fruchtzucker nachgewiesen; er kann in allen Pflanzenteilen, wenn auch oft nur in kleiner Menge auftreten. Reich an Saccharose sind z. B. Kastanienmehl, reife Bananen, Ananas, Johannisbrot, Zwiebeln, Mohrrüben, Blütenpollen der Haselnuß und Kiefer, Äpfel, Feigen, Pfirsiche, Aprikosen, Pflaumen. In europäischen Weinbeeren hatte man bisher nicht Rohrzucker gefunden, dagegen ist dies von einer Reihe von amerikanischen Arten bekannt geworden.[1]

Rohrzucker bildet große monokline Prismen von stark und rein süßem Geschmack. F. 170°. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol sehr schwer. Bei stärkerem Erhitzen bräunt er sich unter Bildung von Karamel (Saccharon). Rechtsdrehend. Verdünnte Säuren verwandeln langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen in ein Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker, den sogenannten Invertzucker, der entgegengesetzt, also nach links dreht, entsprechend dem größeren optischen Drehungsvermögen der Lävulose gegenüber der Dextrose. Die „Inversion“ findet auch durch das Invertin oder Invertase genannte Enzym der Hefen, vieler Bakterien, Schimmelpilze und Pflanzensäfte statt. Rohrzucker reduziert nicht Fehlingsche Lösung und ist selbst auch nicht vergärbar, wohl aber nach eingetretener Inversion, und kann daher durch Invertase enthaltende Hefen vergoren werden. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt verkohlend. Alkalien und andere Basen bilden salzartige Verbindungen, die Saccharate, unter denen die Strontiumverbindung von Bedeutung ist, da man sich ihrer zur Entzuckerung der Melasse bedient.

Lactose, Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, schien im Gegensatz zu Rohrzucker und anderen Biosen, die nur im Pflanzenreich gefunden wurden, die typische Biose des Tierreichs (Säugetiere, Milch) zu sein. Eine ältere und bezweifelte Angabe, wonach Milchzucker im Safte von Achras sapota auftreten soll, gewinnt an Wahrscheinlichkeit, da der gleiche Zucker auch in der Frucht von Menispermum canadense[2] nachgewiesen wurde. Harte, rhombische Prismen. In Wasser schwerer löslich wie Rohrzucker, wenig süß schmeckend; rechtsdrehend; reduziert direkt Fehlingsche Lösung. Hydrolyse gibt Traubenzucker und Galaktose.

Melibiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht bei der Hydrolyse der Raffinose durch Essigsäure und durch Hefen. Sie kann weiter in Traubenzucker und Galaktose zerlegt werden. Kristalle; in Wasser löslich; rechtsdrehend; reduziert direkt.

1) H. C. Gore, Alwood u. Eoff, Journ. Ind. Engin. Chem. 8. 333, 334 (1916).
2) Neidig, Chem. News **102**. 40 (1910).

Eine weitere Biose, die in Glukose und Galaktose gespalten werden kann, erhielt Bierry (1911) als intermediäres Spaltungsprodukt von Mannatrisaccharid. Über die Konstitution s. Haworth und Leitch (l. c.).

Die Individualität weiterer Biosen ist fraglich.

Anhang zu Disaccharide. Vereinzelt wurden Verbindungen gefunden, bei welchen eine der Komponenten kein echter Zucker, sondern ein aliphatischer oder cyklischer Zuckeralkohol ist.

Clavicepsin[1], $C_{18}H_{34}O_{16} + 2H_2O$, im Mutterkorn. Die Hydrolyse gibt 2 Mol. Glukose und 1 Mol. Mannit. Kristalle. F. 91°. Wasserfrei 198°. Rechtsdrehend. Diese Verbindung leitet zu den Trisacchariden über.

Eine Verbindung von Glukose mit dem cyklischen Alkohol Quercit scheint in der Eichenrindengerbsäure aufzutreten. Sicheres über Cyklitglukoside ist aber nicht bekannt.

Bei der vorsichtigen Hydrolyse des Kombé-Strophantins entsteht der Methyläther eines Disaccharids, das noch nicht näher bekannte Methylstrophantobiosid, $C_{13}H_{24}O_{10}$.

Verbindungen von Zuckern mit Alkoholen, auch mit mehrwertigen, sind vielfach künstlich dargestellt worden. Die Verbindungen von Zuckern mit aldehydischen Zuckersäuren kommen zumindest als Produkte des partiellen Abbaues von Naturstoffen, somit als Naturprodukte in Betracht. Über diese bisher noch sehr unvollkommen beschriebenen Verbindungen (Galaktose-Galakturonsäure, Polygalakturonsäuren) s. bei Pektinstoffen.

Alle weiteren Verbindungen von Zuckern mit Verbindungen, die mit den Zuckern weniger nahe verwandt sind, siehe bei Glukosiden und bei Estern. Dibenzoylglukoxylose, Vaccinin und Galloylglukosen siehe bei Depside.

Trisaccharide.

Dipentohexosen. Rhamninose, $C_{18}H_{32}O_{14}$, Spaltungsprodukt der Flavonolglukoside Xanthorhamnin und Robinin. Wird durch Hydrolyse zerlegt in zwei Moleküle Rhamnose und in Galaktose. Kristalle. F. 135—140°. Linksdrehend; reduzierend; nicht gärungsfähig.

Trihexosen. Aus gleichartigen Hexosen. Mannosetrisaccharid, Trimannose, Zwischenprodukt des Abbaues des Mannans der Steinnuß durch Kahmhefe.[2]

Sekalose, β-Lävulin, $C_{18}H_{32}O_{16}$, nach E. Schulze und Frankfurt (1894) ein nur Fruchtzucker lieferndes Kohlenhydrat aus unreifen Gräsern (Roggen, Hafer, Raygras). Hygroskopisches Pulver, linksdrehend, nicht reduzierend.

---

1) Marino-Zucco u. Pasquero, Gazz. chim. ital. **41**. II. 368 (1911).
2) Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chem. **80**. 376 (1912).

Aus ungleichartigen Hexosen. Melecitose, $C_{18}H_{32}O_{16}+2H_2O$, in der Manna der Lärche, in jener der Douglastanne[1], im Honigtau der Linde, in der Turkestanmanna (von Alhagi Maurorum), aber nicht immer. Bei der Hydrolyse entstehen 2 Mol. Glukose (Turanose), das dritte Molekül ist nach Berthelot und Gaudechon (1912) Fructose, nicht Glukose, wie früher angenommen. Nadeln, rechtsdrehend, nicht reduzierend, nicht gärfähig.

Gentianose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, in Wurzeln von Enzianarten, wird gespalten in 2 Mol. Glukose (Gentiobiose) und Fructose. Kann durch Emulsinpräparate auch in Rohrzucker und Glukose zerlegt werden. Kristalle. F. 209—211°. Rechtsdrehend, reduziert nicht.

Raffinose, Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16}+5H_2O$, die verbreitetste Triose, neben Rohrzucker in der Zuckerrübe (0,1 %), kann aus der Melasse gewonnen werden. Wegen seines hohen Drehvermögens auch „Pluszucker" genannt; täuscht im Rübenrohzucker einen höheren Rohrzuckergehalt vor. Fehlt im Zuckerrohr (Kolonialzucker). Nachgewiesen in Baumwollsamen (Gossypose), Eucalyptusmanna, Cerealiensamen u. a. Wenig süße Nadeln, rechtsdrehend. Die völlige Hydrolyse liefert Glukose, Fructose und Galaktose. Partielle enzymatische Hydrolyse liefert Rohrzucker und Galaktose (Emulsin) oder Fructose und Melibiose (Invertin).

Mannatrisaccharid, Manninotriose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, in der Eschenmanna von Fraxinus ornus. Kann aus Stachyose mittels Hefe gewonnen werden.[2] Die Hydrolyse liefert 2 Mol. Galaktose und Traubenzucker. Kristalle. F. 150°. Rechtsdrehend, reduziert.

Tetrasaccharide.

Eine Tetramannose dürfte im Salepschleim der Orchideenknollen auftreten. Das am besten bekannte Tetrasaccharid ist die

Stachyose, $C_{24}H_{42}O_{21}+4H_2O$, 1890 von A. v. Planta und E. Schulze in den Knollen von Stachys tuberifera entdeckt, von Tanret in der Eschenmanna, später in zahlreichen Leguminosensamen aufgefunden (Phaseolus, Ervum lens, Lupinus luteus, Soja)[3], ferner in den unterirdischen Teilen von verschiedenen Stachysarten und anderen Labiaten. Rhombische Tafeln, sehr süß, rechtsdrehend, reduziert nicht. Mineralsäuren hydrolysieren zu 1 Mol. Fructose, 2 Mol. Galaktose und 1 Mol. Glukose. Durch Essigsäure, Invertin, Hefe, Kefirlaktase wird nur Fructose abgespalten und die schon genannte Manninotriose bleibt zurück.

1) Hudson u. Sherwood, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**. 1456 (1918).
2) Bierry, Compt. rend. de l'Acad. **152**. 465 (1911).
3) Tanret, ebd. **155**. 1526 (1912).

Lupeose, früher als β-Galaktan bezeichnet, von E. Schulze aus Lupinensamen gewonnen, kommt wahrscheinlich auch bei Phaseolus vulgaris vor, ist der Stachyose sehr ähnlich, liefert auch die gleichen Hydrolysenprodukte, ist aber bisher nicht zur Kristallisation zu bringen gewesen. Dadurch unterscheidet sie sich deutlich von der Stachyose.[1] Nach Tanret (l. c.) soll sie mit Stachyose identisch sein. Das Drehungsvermögen ist mit jenem der Stachyose gleich oder doch diesem sehr ähnlich. Ob ganz reine Präparate bisher erhalten worden sind, ist nach Schulze unsicher. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Molekulargewicht ein höheres als das eines Tetrasaccharids ist.

Über Kohlenhydrate von zweifelhafter Einheitlichkeit, die gleich den letztgenannten in Wasser löslich sind, Galaktose enthalten und in den Samen von Phaseolus vulgaris, Ph. multiflorus, Onobrychis sativa, Sinapis alba, Picea excelsa angetroffen wurden, siehe E. Schulze und Mitarbeiter.[2]

Verbascose[3], in den Wurzeln von Verbascum Thapsus, liefert bei der Hydrolyse wie Stachyose Fructose, Galaktose und Glukose; die Fructose wird durch Invertin aber viel langsamer abgespalten. Verbascose hat ein höheres Molekulargewicht wie Stachyose. Schwach süß schmeckende Nadeln; reduziert nicht; dreht stärker rechts wie Stachyose.

Von weiteren Kohlenhydraten, deren Molekulargewicht nicht festgestellt ist und die zu den Polysacchariden überleiten, wären zu nennen:

Lactosinose oder Lactosin soll ein Tri- oder Hexasaccharid sein. Neuere Untersuchungen fehlen. Es wurde angegeben bei Cariophyllaceenwurzeln und in Saponindrogen (Quillajarinde, Saponaria rubra). Kristallisiert, stark rechtsdrehend. Spaltungsprodukte: Galaktose und ein rechtsdrehender sowie ein linksdrehender Zucker, also möglicherweise die gleichen wie bei den oben genannten.

Cyclamose ist ein Polysaccharid aus der Knolle des Alpenveilchens, das nach Masson[4] bei der Hydrolyse Glukose liefert, schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduziert, ein weißes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver bildet. Linksdrehend.

In den Blättern von Gentiana brevidens fand Kylin[5] ein lösliches, nicht reduzierendes Polysaccharid zu 2,2 %, das bei der Hydrolyse nur Glukose gab. Es ist linksdrehend. Es entspricht dem Linamarin der Phaeophyceen.

---

1) E. Schulze, Ber. d. d. Chem. Ges. **43**. 2230 (1910).

2) E. Schulze und Godet, Zeitschrift für physiol. Chem. **61**. 279 (1909). — E. Schulze u. Pfenninger, ebd. **69**. 366 (1910).

3) Bourquelot u. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. **151**. 760 (1910).

4) G. Masson, Bull. d. Scienc. Pharmac. **18**. 477 (1912).

5) H. Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chem. **101**. 77 (1918).

Polysaccharide.

Die überragende Bedeutung der Stärke einerseits, der Cellulose auf der anderen Seite lassen es wünschenswert erscheinen, die aus vielen Zuckermolekülen zusammengesetzten Kohlenhydrate nach diesen beiden Haupttypen zu orientieren. Die Stärke ist das verbreitetste und damit typischste Reservekohlenhydrat, die Cellulose die typische Gerüstsubstanz. Zwischen ihnen gibt es alle Übergänge, d. h. zahlreiche Kohlenhydrate, deren Funktion sich nicht allgemein formulieren läßt, bzw. die Reserve- und Gerüststoffe gleichzeitig sein können.

Stehen sich die beiden Hauptvertreter der Polysaccharide hinsichtlich ihrer Aufgabe so völlig entgegengesetzt gegenüber, so ist dies hinsichtlich des chemischen Baues nicht der Fall. Beide, Stärke wie Cellulose, sind Anhydride der Glukose, eigentlich Polymere von Glukoseanhydriden, beide insofern ähnlich gebaut, als ihre gemäßigte pyrogene Zerlegung (Depolymerisation) zum gleichen Grundkörper, dem Lävoglucosan, führt.

Während die eigentlichen Reservekohlenhydrate, Stärke, Inulin, Glycogen, sich aus einer einzigen Zuckerart aufbauen, sind die Begleitstoffe der Cellulose in den Zellwänden sehr gemischt zusammengesetzt. Nur ein Teil der unter der Bezeichnung Hemicellulosen vereinigten Membranstoffe sind wie die Cellulose noch wahre Kohlenhydrate, da am Aufbau der weiteren, die Zellwand bildenden oder ihr entstammenden Verbindungen auch nichtzuckerartige Bausteine sich beteiligen, Kohlenhydratsäuren bei den Verbindungen der Pektingruppe, weitere Verbindungen in den verholzten Membranen und im Chitin.

Stärke. Amylum $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Die Stärke ist ihrer leichten Gewinnungsart aus den sehr stärkereichen Cerealiensamen wegen seit alten Zeiten bekannt (s. S. 2 und 4). Die Stärkekörner beschrieb zuerst Malpighi; Leeuwenhook gab an, daß die Stärke aus einem Nahrungsstoff enthaltenden Kern und aus einer unlöslichen und unverdaulichen Hülle bestehe. Nähere Untersuchungen fanden erst zu Anfang des 19. Jahrhunderts statt. Die ersten zutreffenden Angaben über den Bau der Stärkekörner gab Fritzsche 1834. Elementaranalysen wurden seit Berzelius ausgeführt. Payen konnte als erster die gleiche Zusammensetzung der Stärke aus verschiedenem Ausgangsmaterial nachweisen. In das Jahr 1812 fällt die wichtige Entdeckung Kirchhoffs, der Hydrolyse der Stärke durch Säuren zu Zucker. Biot und Persoz fanden 1833 das Dextrin als Zwischenprodukt der Säurehydrolyse. Untersuchungen über den Bau und die Entstehung der Stärkekörner lieferten besonders Nägeli[1] und A. Meyer.[2]

1) Nägeli, Die Stärkekörner. 1858. — Botan. Zeitg. 1881. 633.
2) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. 1895.

Die Chemie der Stärke ist trotz zahlloser Untersuchungen erst teilweise entschleiert. Die Schwierigkeiten des Problems sind erst allmählich in ihren Ursachen ermittelt worden. Sie liegen vornehmlich darin, daß man weder im Ausgangsmaterial noch in den Reaktionsprodukten einheitliche, gut definierbare Verbindungen vor sich hatte. Die Angaben über die Abbauprodukte sind daher so, daß das ganze Gebiet „ein trostloses, verwickeltes, durch zahlreiche Widersprüche getrübtes Bild zeigt" (v. Lippmann). Im folgenden werden nur einige Angaben über Vorkommen und physikalische Eigenschaften gemacht, von der älteren Chemie nur das Wichtigste erwähnt; dagegen wird etwas ausführlicher auf einige neuere Arbeiten eingegangen, deren Fortsetzung einen tieferen Einblick in die molekulare Struktur versprechen. Bemerkt sei aber schon jetzt, daß die neueren Untersuchungen feinere Unterschiede auch in chemischer Hinsicht innerhalb der Stärkearten ungleichen Ursprungs aufzeigen und daß man die Stärke überhaupt nicht als eine einheitliche Verbindung aufzufassen hat, vielmehr als ein wechselndes Gemisch verschieden hoher Kondensationsprodukte von Glukose oder eigentlich von (Lävo-) Glukosan.

Vorkommen und Eigenschaften. Die Stärke gehört zu den verbreitetsten und ihrer Menge wegen besonders hervortretenden Pflanzenprodukten. Man unterscheidet oft drei Arten von Stärke: Assimilationsstärke, transitorische Stärke und Reservestärke. Die Assimilationsstärke ist jene, die als erstes sichtbares Produkt der Assimilation in den Chloroplasten erscheint. Etwa $^4/_5$ aller höheren Pflanzen lagern Stärke im Chlorophyllkorn ab. Die aus den Assimilationsorganen abgewanderte und verschiedentlich aus den Hydrolysenprodukten wieder kondensierte und ausgeschiedene Stärke nennt man transitorische. Die Reservestärke endlich ist jene, die als einer der wichtigsten und allgemein verbreitetsten Reservestoffe sich in Wurzeln, im Stamm, besonders aber in Samen und Knollen anhäuft. Diese Stärke ist es, die eine der wichtigsten Grundlagen der Ernährung bildet, das Ausgangsmaterial für große Industrien darstellt und zu den Untersuchungen über die Natur der Stärke herangezogen wurde.

In den Reservestoffbehältern werden auch erst die größeren Stärkekörner gebildet. Sie erscheinen dort in oft nach Form und Größe charakteristischen Gebilden, die ein wichtiges Erkennungsmittel in der Nahrungsmitteluntersuchung bedeuten. Die größten Stärkekörner, wie sie z. B. im Wurzelstock von Canna gigantea vorkommen, sind bei einer Länge bis an 0,2 mm auch mit freiem Auge sichtbar. Meist sind sie viel kleiner, im Minimum bis 0,002 mm. Von unseren wichtigsten stärkehaltigen Nahrungsmitteln enthalten an Stärke: Kartoffeln 17—24, Roggen-, Hafer- und Gerstensamen 50—60, Weizenkörner 60—70, Mais 65—75 und Reis 70—80 %.

Die Stärke bildet ein weiches, weißes Pulver, das in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das spez. Gewicht liegt je nach der Pflanzenart meist zwischen 1,45—1,6. Die trockene Substanz ist sehr hygroskopisch; sie nimmt an der Luft 10—20 % Feuchtigkeit auf. Mit Wasser durchtränkt, wird etwa $^1/_3$ des Trockengewichts zurückgehalten. Kartoffelstärke nimmt bis 40 % Wasser auf. In völlig trockenem Zustand ist das spez. Gewicht 1,64. Nach Nägeli sind die Stärkekörner aus kristallinischen Anteilen aufgebaut; die Körner selbst seien als Sphärokristalle zu bezeichnen. Im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols erscheint ein schwarzes Kreuz, dessen Arme sich im Kern schneiden und mit den Schwingungsrichtungen in den Nicols die gleiche Lage zeigen. Diese Erscheinung läßt sich auch durch die Kolloidnatur der Stärke erklären. Ausführliche Studien über das kolloidchemische Verhalten der Stärke hat Samec[1] veröffentlicht. Die Änderungen im Verhalten von Stärkelösungen sollen danach im wesentlichen außer in Verschiebungen des Dispersitätsgrads auch in Schwankungen des Phosphorgehalts bedingt sein. Samec nimmt an, daß die kleinen Phosphormengen, die Stärkepräparate enthalten, auf eine besondere Amylophosphorsäure zu beziehen sind (siehe darüber Näheres bei Ester). Völlig reine Stärke ist schwierig darzustellen. Die Stärkekörner enthalten außer der eigentlichen Stärkesubstanz Wasser, geringe Mengen Aschenstoffe, Fett, Stickstoffverbindungen. Die Handelspräparate enthalten 0,03—0,7 % N.[2]

Die Schichtungen in den Stärkekörnern entstehen nach einigen Autoren durch Ablagerung von Stärke von verschiedenem Wassergehalt. Nach anderen handelt es sich um chemisch ungleichartige Partien. Sicheres ist hierüber nicht bekannt. Vielleicht handelt es sich um verschieden hoch molekulare Kondensationsstufen des gleichen Typus.

Die Stärke verliert erst bei 130° alles Wasser. Bei 150—160° beginnt sie sich gelb zu färben unter Bildung löslicher Produkte, erst sogenannter „löslicher Stärke", dann der verschiedenen Dextrine. In heißem Wasser quillt sie auf, die Körner platzen und es entsteht eine homogene Masse, der Stärkekleister. Die Verkleisterungstemperatur variiert je nach dem Ausgangsmaterial.

Alkalien vermögen gleich vielen konzentrierten Salzlösungen Stärke zum Anschwellen zu bringen. Verdünnte Alkalien (1 %) verwandeln in die lösliche Form. Alkalien, Kalk-, Strontian- und Barythydrat geben Adsorptions- oder vielleicht molekulare Verbindungen. Über das Verhalten zu Säuren und Fermenten s. Hydrolyse der Stärke.

Amylose und Amylopektin. Nägeli (1858) machte zuerst darauf aufmerksam, daß die Substanz der Stärkekörner nicht einheitlich

1) M. Samec, Kolloidchem. Beih. **7**. 137 (1915). — **8**. 33 (1916). — **10**. 289 (1919).
2) Über völlig eiweißfreie Stärke s. L. Möser, Zeitschr. f. Hyg. **83**. 113 (1917).

ist. Der die Blaufärbung mit Jod gebende Anteil konnte durch Speichel aufgelöst werden und es blieb ein Rückstand in Form der ursprünglichen Körner zurück, den Nägeli für Cellulose hielt. Dieser Verbindung wurde später der Name Farinose (Mohl 1859), dann Stärkecellulose (Nägeli 1863), α-Amylose (A. Meyer 1886) und schließlich Amylose (Maquenne u. Roux 1905) gegeben. Der in Lösung gegangene Anteil wurde als Granulose oder β-Amylose bezeichnet. Durch Maquenne (1906) sind die Verhältnisse dann aufgeklärt worden. Nach Maquenne sind α- und β-Amylose verschiedene Formen der gleichen Verbindung. Die als solche in Wasser lösliche Amylose wird beim Stehenlassen des Kleisters in eine unlösliche Form übergeführt, die sich abscheidet, mit Jod nicht mehr blau gefärbt wird und durch Diastase nicht aufgelöst wird. Da die Menge dieses wieder abgeschiedenen Anteils schwankt, hat man für die beiden Formen der Amylose ungleiche Werte erhalten. Die als Retrogradation bezeichnete Wiederausscheidung soll durch ein in grünen Pflanzen auftretendes Enzym, die Amylokoagulase beschleunigt werden.

Derjenige Anteil der Stärke, der die Verkleisterung verursacht, wurde als Amylopektin bezeichnet. Zum Unterschied vom gelösten Anteil der Amylose ist das Amylopektin weder in Wasser noch in Alkalien löslich, wird durch Jod nicht gebläut und von Malz nur bis zu Dextrinen abgebaut. Durch Behandeln von Stärke mit verdünnter Lauge konnte Gatin-Gruzewska (1908) das Amylopektin isolieren. Das Amylopektin bildet wahrscheinlich die äußeren Umhüllungen der einzelnen Schichten der Stärkekörner. Nach Fouard (1908) sollte es nichts anderes sein als eine Verbindung von Amylose mit Mineralstoffen und sich durch Entzug der letzteren in Amylose umwandeln lassen. Nach Gatin-Gruzewska (1911) bestehen aber die Hüllen der Stärkekörner aus Mineralstoffen und wahrem Amylopektin. Nach Tanret verkleistert Amylopektin in isoliertem Zustand schon in kaltem Wasser. Die Verkleisterung vollzieht sich in dem Augenblick, wo die Amylose in Lösung geht und das Amylopektin frei wird. Der Kleister ist demnach in der Wärme eine Lösung von Amylosen, die durch Amylopektin verdickt wird. Beim Erkalten scheiden sich die Amylosen aus, so daß der gestandene Kleister ein Gemisch von Amylopektin mit in Wasser suspendierten, mehr oder weniger hoch kondensierten Amylosen bildet.

Die ungleiche Zusammensetzung der Stärke verschiedenen Ursprungs ist von Tanret[1] näher untersucht worden. Die Stärke verschiedener Abkunft zeigt nicht nur ungleichen Gehalt an Amylopektin und Amylosen, auch die einzelnen Amylopektine und Amylosen zeigen je nach

1) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. 158. 1353 — 159. 530 (1914). — Bull. Soc. chim. (4) 17. 83 (1915).

dem Ausgangsmaterial ein ungleiches Verhalten. Die folgende Tabelle zeigt den Gehalt an Amylosen und Amylopektin bei 16 Stärkearten:

	Prozente:			Prozente:	
	Amylosen	Amylopektin		Amylosen	Amylopektin
Hafer	28,5	71,5	Mais	30	70
Bananen . . .	33	67	Gerste . . .	27	73
Weizen . . .	32,5	67,5	Erbsen . . .	21,5	78,5
Sumpfsaubohnen	28	72	Äpfel	24	76
Kastanien . .	33	67	Reis	31,5	68,5
Saubohnen . .	24	76	Buchweizen . .	21,5	78,5
Bohnen	24,5	74,5	Roggen . . .	21,5	78,5
Linsen	26,5	73,5	Kartoffeln . .	27	73

Bei der Untersuchung der Löslichkeit der Amylosen in Wasser erhält man bei verschiedenen Stärken ungleiche Werte. Auch für eine bestimmte Stärke erhält man so unregelmäßige Löslichkeitskurven, daß Tanret der Ansicht ist, daß entweder Gemische verschiedener Amylosen vorliegen oder verschiedene Kondensationsstufen eines und desselben Körpers. Die Amylose ist übrigens schon von Maquenne als ein Gemisch verschieden hoch kondensierter Kohlenhydrate betrachtet worden. Bei der Retrogradation fallen zunächst die hochmolekularen Anteile aus (künstliche und lösliche Stärke).

Da wahrscheinlich die Amylosen wie die Amylopektine untereinander polymer sind, Amylopektin wieder ein Polymeres der Amylose sein soll, so gewinnt die Anschauung an Wahrscheinlichkeit, daß wir in den Stärkearten sehr verschiedene Kondensationsstufen eines einzigen Saccharidtypus zu sehen haben.

Hydrolyse der Stärke. Man pflegt den Grad des Abbaues aus der Färbung mit Jod zu schätzen und unterscheidet: Gewöhnliche, unveränderte Stärke und lösliche Stärke (auch Amylodextrin genannt), die Blaufärbung geben; Erythrodextrine, die violette bis rote Färbungen geben; Achrodextrine, die keine Färbungen mehr geben; ferner Maltodextrine, die Übergangsstufen zur Maltose darstellen; dann Maltose und schließlich Traubenzucker. Die Hydrolyse verläuft nun aber verschieden, je nachdem ob man mit Säuren, mit Malz oder anderen Fermenten bzw. Mikroorganismen die Stärke abbaut.

Längeres Kochen mit starken Säuren liefert Traubenzucker. Mit verdünnten Säuren entstehen neben Dextrose und Dextrinen auch Reversionsprodukte, indem die gebildete Dextrose wieder kondensiert wird (Isomaltose). Daher ist ein Teil (die Reversionsprodukte) der gebildeten Zucker nicht oder nur schwer gärfähig. Die Hydrolyse erfolgt nicht in begrenzten Stufen, denn wenn man kalte verdünnte Mineralsäuren wochenlang einwirken läßt, erhält man neben den letzten Hydrolysenprodukten noch lösliche Stärke und unveränderte Stärke. Auch Maltose ist, wie Fernbach und Schoen (1912) gezeigt haben, ein Zwischen-

produkt des Säurenabbaues, doch wird sie leicht weiter zerlegt und gilt daher praktisch nicht als solches.

Dagegen macht der technisch so wichtige Abbau durch Malz bei der Maltose halt. Während es früher nie gelang, mehr als 80 % in Maltose überzuführen, konnte Maquenne zeigen, daß mit längere Zeit gelagertem Malzextrakt eine völlige Umwandlung zu Maltose möglich ist. Ebenso findet eine allmähliche weitere Hydrolyse der gebildeten Dextrine in der sogenannten Nachwirkung der Diastase statt, wenn die Maltose durch Hefe vergoren wird und damit der Gleichgewichtszustand verschoben wird. Die Maltose galt bis vor kurzem als das einzige kristallisierende und sicher einheitliche, auch als das einzige wirklich gut definierte Zwischenprodukt des Stärkeabbaues.

Durch die Arbeiten von Schardinger[1] und von Pringsheim[2] sind nun in den Amylodextrinen, die durch „Vergärung" von Stärke durch den Bacillus macerans gewonnen wurden, höhermolekulare, gut definierte, kristallisierende Verbindungen gewonnen worden. Bis jetzt sind 6 solche Amylodextrine oder Polyamylosen aus der Stärke von Weizen, Mais, Arrowroot, Reis, Kartoffeln beschrieben worden:

α-Diamylose $(C_6H_{10}O_5)_2 + 2\,H_2O$;
β-Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3 + 4\,H_2O$;
α-Tetraamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$ + 2 Alkohol;
α-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3$ + Alkohol;
β-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2 + 9\,H_2O$;
α-Octoamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_4$ + 4 Alkohol.

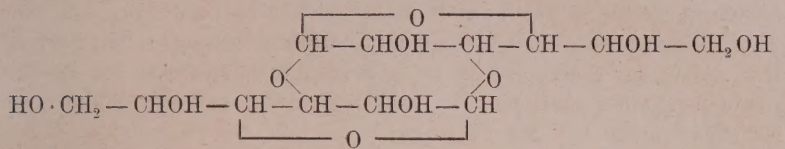
Die Verbindungen der α-Reihe kristallisieren aus Alkohol (zum Teil auch mit Alkohol), geben mit Kaliumtrijodid dunkelgrüne, metallischglänzende Nadeln eines Jodadditionsproduktes und liefern bei der Acetolyse Derivate der Diamylose. Die Verbindungen der β-Reihe kristallisieren aus Wasser, geben ein in braunroten Prismen kristallisierendes Jodadditionsprodukt; beim Abbau entsteht Triamylose. Alle Verbindungen verhalten sich gegen Jodlösungen ähnlich den Dextrinen. Sie reduzieren nicht, geben auch keine Osazone, enthalten somit keine freien Aldehydgruppen. Sie entsprechen alle der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$. Die Octo-, Hexa-, Tetraamylosen werden durch einen reinen Depolymerisationsvorgang zu Di- bzw. Triamylose abgebaut, bei welchem nur Nebenvalenzen gelöst werden, ohne daß eine chemische Veränderung des Grundkomplexes eintritt. Eine derartige Reaktion ist bisher ohne Analogie. Pringsheim, dessen Ausführungen wir hier folgen, meint, daß

1) Schardinger, Zentralbl. f. Bakteriol. II. **14**. 772 (1905). — **19**. 161 (1907). — **22**. 98 (1909). — **29**. 188 (1911).

2) Pringsheim u. Langhans, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 2533 (1912). — Pringsheim u. Eisler, ebd. **46**. 2959 (1913). — **47**. 2565 (1914).

diese eigenartige Konstitution die eigenartigen Eigenschaften der Stärke bedingt, wie Kleisterbildung, Reversion der Amylose beim Stehen des Kleisters, Löslichmachung durch Erhitzen oder durch Säurewirkung.

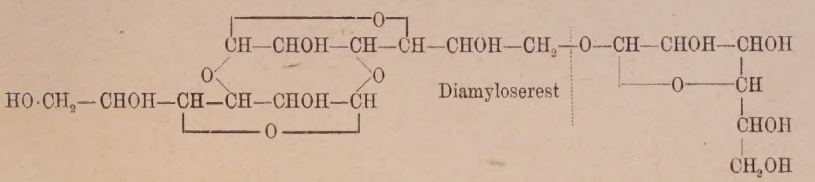
Die Diamylose könnte nach Pringsheim die folgende Konstitution haben:



Für diese Konstitution spricht auch die Tatsache, daß die Verbindungen vom Amylosetypus nur je 3 Acetylgruppen pro Glukoserest aufnehmen, während die Disaccharide wie Maltose usw. je 4 Gruppen binden. Analogiegründe sprechen dafür, daß nicht Ringe mit größerer Gliederzahl entstehen; die Formel ist der γ-Lactonformel der Glukose von Tollens angepaßt.

Nach dieser Anschauung muß die ältere Vorstellung fallen gelassen werden, wonach die Stärke durch kettenförmige Anordnung der einzelnen Glukosemoleküle aufgebaut werde. Die Stärke hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$ und nicht, wie früher angenommen, $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$ oder, was auf das gleiche herauskommt, $(C_6H_{12}O_6)_x - (x-1)H_2O$.

Die Versuche (Acetylierung) sprechen dafür, daß der eigentliche Grundkomplex nicht die Diamylose, sondern die Triamylose ist, denn die lösliche Stärke gibt beim Acetylieren das Derivat eines Trisaccharids. Ein ganz ähnliches, vielleicht identisches, kann man auch unter gleichen Versuchsbedingungen aus der Triamylose erhalten. Die folgende Strukturformel der Triamylose (Pringsheim) würde die Bildung der α-Verbindungen (Diamylosederivate) neben jenen der β-Reihe erklären können:



Mit dieser Anschauung nicht in Einklang zu bringen ist die Tatsache, daß die Stärke durch diastatische Fermente völlig in Maltose übergeführt werden kann oder, was auf das gleiche hinauskommt, wie aus der Triamylose bei der Spaltung nur Disaccharidmoleküle entstehen sollten. „Diesen Widerspruch mit der Hypothese der Stärkeformulierung als eine polymere Triamyloseverbindung in Einklang zu bringen, scheint bisher unmöglich, wenn man sich nicht sehr komplizierte Vorstellungen

über den Mechanismus des diastatischen Abbaues, der zur Maltose führt, machen will." Einen Anhaltspunkt für die Möglichkeit der quantitativen Bildung von Maltose aus einer aus β-Amylosenkomplexen aufgebauten Stärke erblickt Pringsheim in der Tatsache, daß man von der α- in die β-Reihe der Amylosen und umgekehrt durch bloßes Erhitzen ihrer Lösungen gelangen kann. Man müßte sich also vorstellen, daß auch beim diastatischen Abbau eine solche Überführung in die α-Reihe erfolgt. Der Abbau der Stärke erfolgt nach Pringsheim entweder so, daß bloß Depolymerisation stattfindet, z. B. beim Erhitzen und der Bildung von löslicher Stärke, bei der Einwirkung des Bac. macerans, oder aber es finden gleichzeitig Aufsprengungen der Ringe unter Bildung reduzierender Substanzen statt; letzteres besonders beim Abbau durch Diastase oder Säuren.

Die Annahme Maquennes, daß im Amylopektin der gleiche Grundkomplex enthalten sei wie in der Amylose, wird dadurch bestätigt, daß beide Anteile das gleiche Gemisch kristallisierter Abbauprodukte durch Bac. macerans liefern.

Nach den Beobachtungen, die O. v. Friedrichs[1] beim Abbau der Stärke mit Oxalsäure gemacht hat, sollen sich am Aufbau der Stärke die beiden diastereoisomeren d-Glukosen abwechselnd beteiligen, so daß je eine α-Glukosidbindung, die der Maltose entspricht, und eine β-Glukosidbindung, die der Isomaltose entspricht, miteinander abwechseln. Die Stärke bestünde sonach aus lauter Maltosegruppen, die in Form von β-Glukosiden untereinander verbunden sind. Als Strukturformel der Stärke ergibt sich dann das folgende Schema:

$$C_6H_{11}O_5-O\cdot C_6H_{10}O_4-O\cdot C_6H_{10}O_4-C_6H_{10}O_4-O\ldots C_{12}H_{20}O_9-O-C_{12}H_{20}O_9\ldots$$
$$\ldots O\cdot C_{12}H_{21}O_{10}$$

Hinsichtlich der Molekulargröße der Stärke sind die Angaben ungemein widersprechend. Während z. B. Friedenthal (1899) für n ca. 58 annimmt, was einem Molekulargewicht von ca. 9400 entspricht, findet Rodewald (1900) für $n = 200-400$ (Mol.-Gew. 32.000—62.000). Da aber die Stärke, wie schon mehrfach hervorgehoben, offenbar aus Anteilen von verschiedener Molekulargröße besteht, sind alle derartigen Angaben, die sich auf die Gesamtstärke beziehen, von problematischem Wert, ganz abgesehen davon, daß zurzeit verläßliche Methoden zur Bestimmung der Molekulargröße für derartige Verbindungen nicht bestehen. Bezüglich des Molekulargewichts der Abbauprodukte mögen die Zahlen von v. Friedrichs genannt sein:

Amylodextrin	13.630	Achrodextrin I	1061
Erythrodextrin I	3.286	„ II	1021
„ II	2.080	„ III	683

1) O. v. Friedrichs, Arch. f. Kemi, Min. Geol. 5. No. 2—4 (1914).

Danach scheint Amylodextrin zu 4 Mol. Erythrodextrin I abgebaut zu werden, welches aus 20 Mol. Glukose (Glucosan s. u.) bestehen würde. Erythrodextrin II sollte dann aus 12—13 Mol. aufgebaut sein. Die beiden ersten Achrodextrine sind Hexasaccharide, das letzte ein Tetrasaccharid. Man kommt also zu Verbindungen der gleichen Größenordnung des Molekulargewichts wie beim Abbau durch Bac. macerans, und die niederstmolekularen Dextrine entsprechen etwa den höchstmolekularen natürlich und frei auftretenden kristallisierenden Zuckerarten.

Glukose .. Mol.-Gew. 180, Glukoserest, $C_6H_{10}O_5$ .. Mol.-Gew. 162.
$20 \times 162 = 3240$ (Erythrodextrin I).
$6 \times 162 = 972$, $4 \times 162 = 648$ (Achrodextrine).

Daß die Stärke, aber auch die Cellulose nicht eigentlich aus Glukosemolekülen, sondern aus einem inneren Glukoseanhydrid, einem Glukosan sich aufbaue, ist durch die sehr interessanten Versuchsergebnisse bei der Destillation dieser Pflanzenstoffe im Vakuum mindestens sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Diese Arbeiten von A. Pictet und J. Sarasin[1] führen zu Auffassungen von der Struktur der Stärke, die von jenen Pringsheims und v. Friedrichs wesentlich abweichen. Sie geben gleichzeitig Aufschluß über die Beziehungen der Stärke zur Cellulose und den molekularen Bau der letzteren.

Stärke oder Cellulose, unter einem Druck von 12—15 mm destilliert, verhalten sich ganz gleich und geben die gleichen Produkte. Bei 210° beginnt die Destillation. Neben ca. je 10 % eines kohligen Rückstandes bzw. gasförmiger Produkte, werden 80 % Flüssigkeit erhalten, von welcher etwa 35 % wässerig ist, 45 % breiig. Letzterer Anteil besteht zum mindesten zu 70 % aus Lävoglukosan, $C_6H_{10}O_5$, einem Anhydrid der Glukose, das beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Glukose übergeht. Dieses Lävoglukosan ist identisch mit jener Verbindung, die Tanret 1894 beim Erhitzen der Glukoside Picein, Coniferin und Salicin mit Baryt erhalten hatte. Die gleiche Substanz hatten Vongerichten und Müller (1906) aus Apiin erhalten, als sie dieses Glukosid erst mit Säure, dann mit Soda behandelten.

Lävoglukosan bildet Tafeln oder breite Nadeln, F. 180°. Es zersetzt sich gegen 270° unter Bildung von Verbindungen, die mit jenen, die bei der trockenen Destillation der Cellulose erhalten werden, übereinstimmen. Es ist also offenbar ein intermediäres Zersetzungsprodukt bei der technischen Holzdestillation.

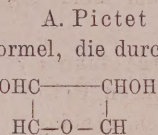
---

1) A. Pictet u. J. Sarasin, Compt. rend. de l'Acad. **166**. 38 (1918). — Helv. chim. Acta **1**. 87 (1918). — A. Pictet, ebd. **1**. 226 (1918). — J. Sarasin, Arch. Scienc. phys. et natur. (4) **46**. 5 (1918).

Lävoglukosan ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung ist neutral, von gleichzeitig zuckerähnlichem und bitterem Geschmack, linksdrehend, wie der Name besagt, im Gegensatz zur Dextrose. $[\alpha]_D = -66^0$. Es wird von Jod nicht gefärbt, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, ist gesättigt, wird von Hefe nicht vergoren, weder von Emulsin, noch von Amylase, noch Maltase angegriffen.

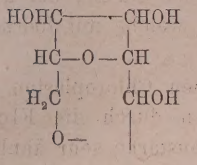
Daß die Atomgruppierung des Lävoglukosans im Molekül der Stärke (und der Cellulose) präexistiert, geht daraus hervor, daß die Hydrolysenprodukte der Stärke, Dextrine, Maltose und Traubenzucker beim gleichen Prozeß der Vakuumdestillation nur ganz geringe Mengen Lävoglukosan liefern. Es ist auch nicht zu bezweifeln, daß angesichts der großen Ausbeute, die man an diesem Destillationsprodukt gewinnt, das Molekül der Stärke und der Cellulose völlig aus solchen Komplexen aufgebaut ist, die dem Lävoglukosan entsprechen.

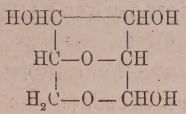
A. Pictet und Sarasin geben dem Lävoglukosan die nebenstehende Formel, die durch folgende Tatsachen begründet ist: Lävoglukosan besitzt drei Hydroxylgruppen, dagegen keine Aldehyd- oder Ketongruppe. Es ist ein gegen chemische Agentien und Wärme sehr stabiler Körper. Es ist ein Anhydrid der Glukose, abgeleitet von dieser in der Weise, daß mit dem Verlust des Wassers 2 OH-Gruppen und die Aldehydgruppe verschwunden ist. Dies kann nur unter Bildung zweier Ringe geschehen. Dies stimmt auch mit seinem optischen Verhalten überein, da man zahlreiche Beispiele kennt, in welchen die Anhydrisierung unter Ringbildung zu einer Umkehrung der optischen Drehungsrichtung führt. Die Formel erklärt auch viel besser als die seinerzeit von Vongerichten und Müller aufgestellte die Bildung von Brenzcatechin aus Cellulose, von Brommethylfurfurol und Dimethylfuran aus Cellulose und Stärke.



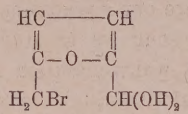
Über die Art, wie nun die Lävoglukosanteile im Molekül der Stärke und Cellulose verknüpft sein könnten, ist bisher nichts Näheres angegeben worden. Es ist vorläufig nicht zu entscheiden, ob diese beiden Kohlenhydrate mit Recht hier unter den glukosidartig verbundenen zusammengesetzten Verbindungen besprochen werden. „Die Beobachtung, daß die meisten Glukoside linksdrehend sind, im Verein mit der Tatsache, daß Lävoglukosan aus Glukosiden gewonnen werden konnte, läßt es als möglich erscheinen, daß Lävoglukosan ein Bestandteil der Glukoside ist und Stärke und Cellulose als Glukoside der Glukose aufzufassen sind“ (Sarasin). Die Formel von Lävoglukosan, zu welcher Pictet und Sarasin gekommen sind, ist identisch mit der von Green (1904) für Cellulose auf Grund anderer Beobachtungen aufgestellten, in welcher ebenfalls die Frage der Verknüpfung der einzelnen Komplexe freigelassen worden war. Die Bildung von Furanderivaten bei der Destillation von

Cellulose, Stärke und von Lävoglukosan zeigt an, daß der innere O-Ring desselben auch in den hochmolekularen Verbindungen intakt ist. Dagegen dürfte der andere O-Ring in der Stärke und in der Cellulose aufgesprengt sein und die Verkettung der einzelnen Glukosane vermitteln. Offenbar beruht auf der verschiedenen Art der Verkettung die chemische Differenz zwischen Stärke und Cellulose. Die Hydrolyse bedeutet eine allmähliche Aufspaltung der O-Brücken unter Addition von Wassermolekülen. Dafür, daß in der Stärke und Cellulose die äußere O-Brücke im Sinne der nebenstehenden Formulierung offen sein dürfte, spricht der Umstand, daß die Bildung von Brommethylfurfurol nach Fenton und Gostling (1901) überraschenderweise nur mit Stärke und Cellulose, nicht aber mit Lävoglukosan sich ausführen läßt. Im Lävoglukosan ist eben die Kette geschlossen, die das Reagens (HBr) nicht zu brechen vermag, und die sonst so widerstandsfähigen Polysaccharide sind nur deshalb diesem Reagens gegenüber weniger stabil, weil in ihrem Molekül an der fraglichen Stelle die Kette geöffnet ist:





Lävoglukosan



Brommethylfurfurol

Pictet ist es auch gelungen, die Depolymerisation von Stärke und Cellulose zu Lävoglukosan umzukehren und das Lävoglukosan zunächst zu Dextrin zu polymerisieren. Dies gelingt schon durch bloßes Erwärmen. Es wurde ein Produkt der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$ erhalten, das gewissen Achrodextrinen ähnelt, wie sie von v. Friedrichs gewonnen wurden (s. S. 321). Diese Substanz, die bei langem Erhitzen auf 240° erhalten wurde, ist ein weißes, neutral reagierendes Pulver, rechtsdrehend, nicht vergärend. Erhitzt man etwas höher, so erhält man höhermolekulare Produkte, die sich nicht mehr in Wasser lösen, wohl aber in Schweizers Reagens. Gegenüber natürlichen Dextrinen unterscheiden sich die so erhaltenen besonders durch das geringere Drehungsvermögen.

Amylodextrin (Amylodextrinstärke, natürliches Dextrin). Unter diesem Namen faßt man stärkeähnliche Kohlenhydrate zusammen, die natürlich auftreten, sich aber von der echten Stärke durch die braunrote Jodreaktion unterscheiden. Die so bezeichneten Verbindungen dürften nicht völlig untereinander übereinstimmen. Vielleicht gehört hierher das bei parasitischen Grünalgen, wie Phyllosiphon und Phytophysia, in Körnern auftretende Kohlenhydrat. Das Amylodextrin begleitet wahrscheinlich öfters die echte Stärke, so bei Gentiana lutea, Iris germanica; nach A. Meyer soll es in kleinen Mengen stets vorhanden sein. Nachgewiesen

ist es ferner im Samenmantel von Chelidonium, der Muskatnuß, im Endosperm von Sorghum, Reis, in den Embryonen von Orchideen, Canna, in vielen Siebröhren, bei parasitischen Phanerogamen, im Klebreis, in der Klebhirse u. a. In Wasser schwer löslich; rechtsdrehend. Besitzt wahrscheinlich größeren Wassergehalt als Stärke und besteht wahrscheinlich aus deren weniger hochmolekularen Abbauprodukten. Es ist verschieden von den ersten künstlichen Abbaustufen der Stärke, der „löslichen Stärke" und dem künstlichen Amylodextrin, welche mit Jod noch blau färben.

Während bei Grünalgen häufig Stärke in den Chloroplasten gefunden wird, ist sie bei Braunalgen und Rotalgen durch die Florideenstärke vertreten. Diese ist der Phanerogamenstärke sehr ähnlich, gibt bei der Hydrolyse wie diese nur Glukose[1], verkleistert, wird aber von Jod nur gelb bis braunrot gefärbt. Sie steht wahrscheinlich dem eben genannten natürlichen Amylodextrin sehr nahe.

Das Laminarin ist ein dextrinähnliches Reservekohlenhydrat von Laminariaarten und anderen Phaeophyceen. Es ist nicht einheitlich und im Gegensatz zu den Dextrinen linksdrehend.[2]

Andere der Stärke mehr oder weniger verwandte Algenkohlenhydrate sind noch sehr wenig studiert. Von diesen sei das Paramylum erwähnt, das wahrscheinlich auch zu Glukose hydrolisiert, in geschichteten Körnern auftritt (Euglenia viridis, Astasia ocellata), durch Jod aber nicht gefärbt wird.

Glykogen, Leberstärke, tierische Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_n$, ein Polysaccharid, welches wie die Stärke bei der völligen Hydrolyse nur Traubenzucker liefert, sich aber hauptsächlich durch die Löslichkeit in Wasser von Stärke unterscheidet. Es ist besonders den Erythrodextrinen ähnlich; wird von Jod weinrot gefärbt. Es wurde fast gleichzeitig von Hensen und Cl. Bernard (1856) in der Leber entdeckt. Es ist im gesamten Tierreich und in verschiedenartigen Geweben der einzelnen Tiere verbreitet, häuft sich aber hauptsächlich in der Leber an. Im Pflanzenreich findet man es nur bei Pilzen und Bakterien[3], bei diesen aber recht allgemein; es ließ sich durch passende Kulturbedingungen auch dort nachweisen, wo es sonst nicht aufgefunden wurde, offenbar weil es sich bei diesen Organismen nicht anhäufte, z. B. bei Sacharomyces exiguus. Glykogen ist im Pflanzenreich von Kühne (1868) im Schleimpilz Fuligo varians gefunden worden, später besonders von Errera (1882) aus zahlreichen Pilzen dargestellt und studiert worden. Am besten bekannt ist das Glykogen der Hefe und der höheren Pilze

1) H. Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chem. **83**. 171 (1913).

2) H. Kylin, ebd. **101**. 236 (1918). — Ber. d. bot. Ges. **36**. 10 (1918).

3) Glykogen wurde auch angegeben für einige Phanerogame wie Orchis morio, Bletia hyacinthina.

(Boletus). Es tritt bei den Fadenpilzen sowohl bei Ascomyceten wie Basidiomyceten auf, bei Phycomyceten, Schleimpilzen, Cyanophyceen und Bakterien. Unter den letzteren sollen u. a. Azotobakter (Heinze) und Knöllchenbakterien der Leguminosen (Hiltner) Glykogen führen. Ob das Glykogen in allen Fällen die genau gleiche Verbindung darstellt, ist zwar nicht ganz sicher, aber sehr wahrscheinlich. Es dürfte auch mit dem tierischen völlig übereinstimmen; die optische Drehung wurde allerdings für pflanzliches Glykogen ein wenig höher gefunden ($[\alpha]_D = +199^0$, für tierisches $[\alpha]_D = +196{,}5^0$). Vom Glykogen abweichende, aber ähnliche Kohlenhydrate sind ebenfalls beschrieben, so das Paraglykogen[1] der großen Schwefelbakterie Beggiatoa mirabilis.

Glykogen bildet ein weißes, amorphes Pulver ohne Geschmack und Geruch. In Wasser löst es sich kolloidal und mit starker Opaleszenz. Das Molekulargewicht ist unbekannt, wahrscheinlich aber sehr hoch. Von Hefe wird Glykogen nicht vergoren. Hefe enthält zwar glykogenspaltendes Enzym (Glykogenase), aber als Endoenzym, das aus der Zelle nicht heraustreten kann. Amylolytische Fermente bauen über nicht kristallisierende Dextrine zu Maltose ab. Bac. macerans baut Glykogen ähnlich, nur langsamer als die Stärke ab. Es wurden die gleichen kristallisierenden Zwischenprodukte erhalten, woraus sich ergibt, daß auch das Glykogen die gleichen „Ringzucker" als Grundkomplexe des Moleküls besitzt wie die Stärke.[2]

Als Viscosin wurde eine aus Pilzen gewonnene Substanz bezeichnet, die zuerst von Boudier (1867) als wasserlösliches, amorphes Kohlenhydrat beschrieben wurde; die offenbar gleiche Substanz untersuchte Hofmann (1901); Zellner (1906) gab ihr den Namen und beschrieb sie als stickstoff- und aschehaltig. Nach Reuter (1912) handelt es sich um ein Gemisch von Glykogen mit einem zusammengesetzten Purinkörper, wahrscheinlich glukosidischen Nucleinsäurespaltungsprodukten (s. Nucleoside). Bei der Hydrolyse wurde Xanthin gefunden.

Als Granulose bezeichnet man einen glykogenähnlichen Inhaltsstoff gewisser Bakterien, der mit Jod gebläut wird. Er wurde bei Bacterium amylobakter, Granulobakter butylicum gefunden. Es sind wohl auch hier Übergänge anzunehmen, denn man kann bei Granulobakter butylicum auch durch Jod rotgefärbte Polysaccharide unter bestimmten Bedingungen erhalten (A. Meyer), und gewisse Granulobakterarten dürften das eigentliche Glykogen führen.

Über weitere Dextrane s. Polysaccharide der Zellwände.

---

1) Näheres siehe bei Errera, Bibliographie du Glycogène et du Paraglycogène chez les végétaux. Rec. Inst. botan. Brüssel **1905**. I. 382. — Heinze, Centralbl. f. Bakteriol. II. **12**. 43 (1904). — **14**. 9 (1905).

2) Pringsheim u. Lichtenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 364 (1916).

Inulingruppe (Lävulosane, Polysaccharide der Fructose).

Den im Vorhergehenden beschriebenen Polysacchariden, die nur aus Glukosemolekülen aufgebaut sind, lassen sich die aus Fruchtzuckermolekülen zusammengesetzten anreihen. Sie spielen eine kleinere Rolle im Stoffwechsel der Pflanzen, doch ist der wichtigste Vertreter, das Inulin, der Stärke vergleichbar, ein in zahlreichen Pflanzen sehr reichlich auftretendes Reservekohlenhydrat. Über die Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die Konstitution ist nichts Sicheres bekannt; da aber die Lävulosane der Inulingruppe alle in Wasser löslich sind, kann man annehmen, daß sie weniger hoch kondensierte Kohlenhydrate darstellen als etwa die Stärke. Sie sind linksdrehend; das Lävulin ist inaktiv. Sie treten hauptsächlich in unterirdischen Speicherorganen auf. Bei der Hydrolyse tritt neben Fructose vielleicht auch Glukose in kleiner Menge auf. Die Einheitlichkeit der gewonnenen Präparate ist nicht ganz sicher.

Inulin, 1804 von V. Rose in der Alantwurzel (Inula helenium) entdeckt, von Thomson benannt (Synonyma: Helenin, Dahlin, Synantherin). Es kommt im Zellsaft gelöst vor, namentlich in Knollen und Wurzelstöcken, bei inulinreichen Pflanzen auch in oberirdischen Teilen; neuerdings ist es auch in Samen (Zichorie, Grafe und Vouk 1912) gefunden worden. Besonders inulinreich sind viele Compositen, Campanulaceen, Lobeliaceen; ferner tritt es auf bei Goodeniaceen, Violaceen, Droseraceen, Malpighiaceen, Candolleaceen, Myoporineen, Liliaceen, Amaryllidaceen. Den großen Inulingehalt herbstlicher Reservestoffbehälter zeigen die folgenden Zahlen: Bis 58 % Inulin wurden gefunden bei Helianthus tuberosus, Arctium lappa, Anacyclus officinarum, Cichorium intibus. Bis 44 % in Inula helenium, bis 40 % in Dahlienknollen, Taraxum officinale. In oberirdischen Pflanzenteilen: Drosophyllum, Tussilago farfara (Blätter), Topinambur (Stengel). Auch bei einigen Algen soll Inulin vorkommen. Bei den Monokotylen tritt es oft neben Stärke auf, doch ist zu bemerken, daß es nicht sicher ist, ob es sich in diesen Fällen immer nur um das eigentliche Inulin handelt. Bei Gräsern und auch Liliaceen sind mehrere vom Inulin abweichende Lävulosane (s. unten) sichergestellt. Es ist weiter bekannt, daß selbst in manchen Compositen das Inulin von ähnlichen Stoffen begleitet wird, und schließlich ist es möglich, daß das Inulin überhaupt keine einheitliche Substanz darstellt, so daß von einer völligen Identität der gewonnenen oder nachgewiesenen Inuline überhaupt nicht die Rede sein könnte. Mit Dean (1904) kann man annehmen, daß das Inulin ein Gemisch einander sehr nahestehender Lävulosane darstelle, die vielleicht nur durch den Grad der Kondensation, also das Molekulargewicht der einzelnen Komponenten voneinander verschieden sind. Für diese Auffassung spricht einmal die nähere

Untersuchung der sogenannten Inulinsphärite (Ausscheidungen von Inulin durch Einlegen von Gewebsschnitten in Alkohol; die Sphärite zeigen ähnliche Unregelmäßigkeiten wie Stärkekörner), das wechselnde optische Drehvermögen ($\alpha_D = -33^0$ bis -40^0) und die Möglichkeit, durch fraktionierte Fällung mit Baryt (Tanret 1893) verschiedene inulinähnliche Komponenten aus dem Safte von Compositenknollen abzuscheiden (Pseudoinulin, Helianthenin, Inulenin, Synanthrin). Wenn diese Auffassung richtig ist, kann von einem Molekulargewicht des Inulins nicht gesprochen werden, höchstens einem mittleren Molekulargewicht der Komponenten. Die Molekulargewichts-Bestimmungen haben übrigens bisher keine verläßlichen Werte gebracht. Die Zusammensetzung entspricht nach Kiliani und Tanret der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ oder $C_{36}H_{60}O_{30} + H_2O$, die wohl zu vervielfachen ist.

Inulin bildet ein im trockenen Zustand sehr hygroskopisches Pulver, das sich in Wasser, besonders in der Wärme leicht löst, unlöslich in Alkohol. Geruch- und geschmacklos. Unterscheidet sich von der Stärke hauptsächlich durch seine Wasserlöslichkeit, Linksdrehung; gibt keinen Kleister und wird von Jod nicht blau gefärbt. Diastase ist ohne Einfluß, von Hefe wird es nur unter bestimmten Umständen vergoren. Es wird durch das Enzym Inulase gespalten, ebenso durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren. Nach Tanrets (1893) Behauptung soll auf je 12 Mol Fructose auch 1 Mol. Glukose entstehen(?). Die theoretische Ausbeute an Fructose, der Annahme entsprechend, daß nur Fructosekomplexe vorliegen, ist noch nicht gelungen. Wahrscheinlich entstehen gleichzeitig Reversionsprodukte. Am günstigsten soll Sulfosalicylsäure wirken, doch erhält man nie mehr als 90—91 % der zu erwartenden Mengen an reduzierendem Zucker.[1]

In älteren Arbeiten wurde ein das Inulin begleitendes Lävulosan beschrieben, das als Lävulin, Inulose oder Synanthrose bezeichnet wurde, wohl auch als Synanthrosen einen Sammelbegriff für Verbindungen geben sollte, die zum Inulin im gleichen Verhältnis stehen wie die Dextrine zur Stärke. Faßt man das Inulin ohnehin als nicht einheitlich auf, so sind diese Synanthrosen eben solche Komponenten des Inulingemisches. Nach Tanret ist das Lävulin ein Gemisch von Rohrzucker mit seinem Synanthrin. Für die Auffassung als Zwischenprodukte der Fructosekondensation zu Inulin spricht das reichliche Auftreten in unreifen Roggenkörnern (bis 45 %) und die Bildung in jungen Wurzeln (Löwenzahn) und keimenden und jungen Knollen (Topinambur). Die Lävuline sollen optisch inaktiv sein.

Vom Inulin verschieden sind die folgenden Lävulosane von monokotylen Pflanzen: Graminin in Rhizomen von Gräsern (Festuca, Avena,

1) Villmorin u. Levallois, Bull. Soc. chim. (4) **13**. 1060 (1913).

Agrostis, Trisetum u. a.). Triticin in der Wurzel von Triticum repens, wahrscheinlich auch im Rhizom von Dracaena. Lävosin und das damit wahrscheinlich identische Apopenin sind ebenfalls in Getreidearten, und zwar in reifen und unreifen Körnern gefunden worden. In vielen Liliaceen verbreitet, in den Zwiebeln, Knollen wie in den Laubblättern, wurde das Sinistrin gefunden, entdeckt 1879 von Schmiedeberg in der Meerzwiebel (Urginea scilla), damit identisch ist das Scillin, wahrscheinlich auch das Irisin und Phlein. In der Trockensubstanz des Rhizoms von Polygonatum biflorum fand Gorell (1892) fast 40 % Sinistrin. Die letztgenannten Lävulosane sind dem Inulin sehr ähnlich, drehen etwas stärker nach links ($\alpha_D = -40^0$ bis -50^0). In den Wurzeln des Spargels fand Tanret (1909) die Asparagose und Pseudoasparagose, inulinähnliche Polyosen, die je ca. 7 % des Preßsaftes ausmachen. Die Hydrolyse soll neben Fructose auch 7 % bzw. 14 % Glukose liefern.

Polysaccharide der Zellwände.

Literatur:

J. König u. E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran. 1915.
L. Zechmeister, Zur Kenntnis der Cellulose und des Lignins. Dissertation Zürich (Willstätter). 1913.
C. F. Cross u. E. J. Bevan, Researches on Cellulose. I. 1895—1900; II. 1900—1905; III. 1912. — Cellulose. 1895. — Neue Auflage mit Ergänzungen. 1918.
C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. 1911. Neudruck 1918.
C. Piest, Die Cellulosen. 1910.

Die erste systematische Untersuchung der pflanzlichen Zellwände rührt von Payen (1834) her. Die von ihm durch Behandeln mit Chemikalien, Säuren, Laugen, Lösungsmitteln gewonnenen Präparate hatten die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und wurden als Cellulose bezeichnet. Nach Auffindung einfacher Farbenreaktionen auf Cellulose (Schleiden, Schulze) zeigte es sich, daß nicht alle Zellwände aus Cellulose zu bestehen schienen. Später erwies es sich, daß in solchen Fällen wohl Cellulose vorhanden sei, die aber durch andere Stoffe, welche erst entfernt oder zerstört werden müssen, nachweisbar wird. Diese Begleiter der Cellulose wurden als „inkrustierende Substanzen“ bezeichnet, ein Ausdruck, an dem auch noch heute vielfach festgehalten wird, da über die Beziehungen dieser Substanzen zur Cellulose auch jetzt noch keine völlige Klarheit herrscht. Schleiden sprach (1842) die Vermutung aus, daß es verschiedene Arten von Cellulosen geben könnte. Dies hat sich insofern bestätigt, als die Zellmembranen neben der Cellulose und kleinen Mengen anderer nicht kohlehydratartiger Verbindungen tatsächlich verschiedenartige, der Cellulose verwandte Verbindungen aufweisen können und in älteren Zellen auch in der Regel aufweisen. Seitdem man allmählich andere Zuckerarten außer der Glukose bei der Hydrolyse von Membranstoffen erhielt, zeigte sich eine große Mannigfaltigkeit im che-

mischen Bau derselben. Weit schwieriger war und ist die Frage zu entscheiden, ob die Cellulose selbst, nämlich jenes Zellwandkohlenhydrat, das sich durch sein Vorherrschen, seine ungleich größere Widerstandsfähigkeit gegen abbauende Agentien und durch seine Hydrolyse zu Traubenzucker von allen anderen Membranstoffen unterscheidet, nicht vielleicht von Pflanze zu Pflanze geringe Unterschiede zeige bzw. innerhalb der gleichen Pflanze in sehr ähnlichen Modifikationen auftrete.

Ebenso ist es bisher meist schwer zu entscheiden gewesen, ob sich die gefundenen Hydrolysenprodukte auf Membranstoffe mit einheitlichen Zuckerkomponenten beziehen oder nicht. Die Notwendigkeit, die Einteilung der Membranstoffe nach den auffallenderen äußerlichen Eigenschaften zu gründen, auf der anderen Seite der Wunsch, allmählich eine systematischere und wissenschaftlichere durchzuführen, hat zu verschiedenen Versuchen geführt, die Cellulose und ihre Begleiter nach einheitlichen Gesichtspunkten zu charakterisieren und in ein übersichtliches System zu bringen. Wir wollen im folgenden auf solche Einteilungen eingehen, können uns aber in der Besprechung der einzelnen Verbindungen nur auf die in der Entwicklung der Forschung begründete Einteilung verlassen, da eine systematische Anordnung nach allmählicher Komplizierung des Moleküls sich mangels genügender Kenntnisse bei den einzelnen Verbindungen kaum durchführen ließe. Dies liegt einerseits in der Schwierigkeit, die Einheitlichkeit der Verbindungen zu erkennen, andererseits im Fehlen verläßlicher Methoden zur Bestimmung der Molekulargröße.

Dem hier verfolgten System der Pflanzenstoffe wird noch am ehesten gerecht die von J. König und Rump aufgestellte Einteilung. Danach hätte man zu unterscheiden nach der Art der am Aufbau beteiligten Verbindungen: 1. Pentosane, 2. Hexosane, 3. Lignine und 4. Cutine. Nach der Kondensationsstufe: 1. Protoverbindungen, 2. Hemi- und 3. Orthoverbindungen. Als Protoverbindungen, Protopentosane, Protohexosane, Protolignine sollen jene Verbindungen bezeichnet werden, die durch Wasser bei 2—3 Atmosphären Überdruck in Lösung gebracht werden. Hemiverbindungen, Hemipentosane usw. werden dann jene Verbindungen genannt, die beim Kochen mit 2—3 proz. Mineralsäuren oder bei 2—3 Atmosphären Druck mit diesen löslich gemacht werden. Hierher gehören fast alle Pentosane, ferner von den Hexosanen die Galaktane und Mannane. Die Orthoverbindungen endlich werden durch kalte 72 proz. Schwefelsäure oder durch 10 stündige Einwirkung 1 proz. Salzsäure bei 7 Atmosphären in Lösung gebracht. Hierher gehören die (Ortho-)Cellulose, das Ortholignin (ungefärbt). Nach Behandlung der Zellmembran mit 72 proz. Schwefelsäure bleibt ein Teil des Lignins und das Cutin als braune bis schwarze Masse zurück. Das erstere wird als Ortholignin gefärbt bezeichnet. Es unterscheidet sich von der Cellulose

dadurch, daß es sich durch Wasserstoffsuperoxyd + Ammoniak oxydieren läßt. Auch König und Rump nehmen keine scharfe Abgrenzung dieser Gruppen an, da sich aber die gleichbenannten Löslichkeitsstufen gegenüber dem gleichen Lösungsmittel gleich verhalten, so hätte diese Abgrenzung doch den praktischen Vorteil, daß man besser vergleichbare Resultate durch internationale Abmachungen über die entsprechenden Lösungsverfahren gewinnen würde. Daß eine scharfe Abgrenzung nicht möglich ist, ergibt sich schon aus der Art, wie man die Entstehung der mannigfaltig zusammengesetzten Membran sich zu denken hat. Danach besteht die jugendliche Membran fast nur aus Hexosan (Cellulose), der sich allmählich Pentosane und Lignine ein- oder anlagern. Die Lignine sollen im wesentlichen dadurch entstehen, daß sich die Pentosane und Hexosane allmählich durch Aufnahme von Methyl- und Acetylresten, also durch äther- bzw. esterartige Verbindung mit Methylalkohol und Essigsäure verändern. Eine chemische Verbindung der Cellulose mit diesen Begleitstoffen wird nicht angenommen.

Wir werden zuerst die eigentliche Cellulose mit ihren nächsten Abkömmlingen besprechen, sodann die leichter hydrolysierbaren Membranstoffe, die zum Teil wenigstens auch als Reservestoffe zu betrachten sind und die meist unter dem Namen Hemicellulosen zusammengefaßt werden, dann die sogenannten Lignine oder allgemeiner, die Chemie der verholzten Zellmembran, daran anschließend jene Membranstoffe, die weniger als Bestandteile denn als Produkte der Membran in Betracht kommen, die Schleime, Gummi, Pektinstoffe. Schließlich das Chitin. Diese Verbindungen sind dann nicht mehr ausschließlich aus Zuckerkomponenten zusammengesetzt und bilden damit den natürlichen Übergang zu den Glukosiden.

Eine eigene Nomenklatur hat Tschirch (Handbuch der Pharmakognosie, S. 224) durchgeführt, die mitunter verwendet wird und deshalb hier noch erwähnt sei. Nach Tschirch hat man außer der Cellulose oder den Cellulose-Membraninen zu unterscheiden: Reservecellulose-Membranine, Lichenino-Membranine, Pectino-Membranine, Koryzo-Membranine und Gummo-Membranine, die zum Teil ineinander übergehen, außerdem Lignino-Membranine oder Lignocellulose-Membranine. Die Reservecellulose-Membranine entsprechen im wesentlichen den Hemicellulosen von E. Schulze; unter Koryzo-Membranine oder Myco-Membranine sind die Membranschleime zu verstehen. Eine zweite Gruppe von Membraninen sind jene, von welchen es noch nicht sicher ist, ob sie Polysaccharide enthalten; hierher gehört insbesondere die Kork- und Kutikularsubstanz, in der Pflanzenphysiologie meist einfach als Suberin und Cutin bezeichnet. Cross und Bevan nennen die hierher gehörenden Verbindungen Adipo- und Cutocellulosen, während Tschirch die folgende weitere Einteilung trifft: Suberino-Membranine (Kork), Pollenino-Mem-

branine (Exine der Pollen), Mycino-Membranine (Pilzcellulose), Silico-Membranine (Diatomeenschalen), Carbo-Membranine.

Da wir im folgenden auf die Chemie der Kutikula und des Korkes nicht mehr einzugehen beabsichtigen, sei hier noch einiges bezüglich der Polysaccharide derselben nachgetragen. Wir haben S. 270 die charakteristischen Bestandteile verkorkter und cutinisierter Membranen erwähnt. Die wachsartige Zusammensetzung der sogenannten Suberine und Cutine ist auch die Ursache ihrer Beständigkeit gegenüber den Lösungsmitteln der Membransaccharide. Die eigentliche Kutikula, das äußerste Häutchen auf der Blattoberfläche, enthält nach v. Höhnel (1878) keine Cellulose, dagegen ist diese neben dem „Cutin" in den unteren cuticularisierten Schichten nachzuweisen. Bei der Analyse reinster Korksubstanz fand Zemplén[1] eine Substanz, die äußerlich und nach den Löslichkeitsverhältnissen der Cellulose glich, sich aber dadurch scharf von ihr unterschied, daß sie bei der Acetolyse keine Octoacetyl-Cellobiose lieferte.

Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Echte Cellulose, Zellstoff).

Definition. Als Ausgangsmaterial für genauere Untersuchungen hat allermeist die Baumwolle gedient. Als Cellulose bezeichnet man jenen Membranstoff, der der gereinigten Baumwollfaser entspricht. Die Baumwolle stellt zwar die reinste natürlich vorkommende Form vor, doch ist auch sie nicht ganz frei von Aschenstoffen, Stickstoffsubstanz, Lipoden.[2] Die echte Cellulose, deren Typus die Baumwollcellulose bildet, ist außer durch eine Reihe weiter unten genannter Eigenschaften durch die folgenden drei Merkmale charakterisiert und von den übrigen Membranstoffen unterschieden:

1. Die echte Cellulose ist das widerstandsfähigste Membrankohlenhydrat und bleibt daher bei der sogenannten Reinfaserbestimmung zurück, wenn die „Rohfaser" mit energisch wirkenden Reagentien angegriffen wird. Auf dieser Eigenschaft beruht auch die Gewinnung von Cellulose in der Technik (Papierfabrikation aus Holz).

2. Die echte Cellulose ist das einzige Membrankohlenhydrat, das einzig aus Traubenzuckeranteilen aufgebaut ist. Dieser Satz gilt vielleicht nicht ganz streng. Man kennt ein Dextran, das das Produkt einer schleimigen Gärung bildet, und es ist nicht ausgeschlossen, daß hie und da auch nur aus Dextrose zusammengesetzte, leichter hydrolysierbare Zellwandkörper auftreten. Jedenfalls ist es aber sehr bezeichnend, daß die Glukose als Hydrolysenprodukt sogenannter Hemicellulosen zurücktritt und im Gegensatz zu Mannanen, Galaktanen und Lävulanen bisher keine

1) Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chem. **85**. 173 (1913).
2) E. Knecht u. W. Hall, Journ. Soc. Dyers Colour. **34**. 220 (1918).

eigentliche Glukose-Hemicellulose bekannt ist. Auf der anderen Seite muß bemerkt werden, daß unter den Hemicellulosen sich einige Vertreter der Mannangruppe vorfinden, die sich hinsichtlich des Widerstands gegen die Hydrolyse ganz ähnlich wie die echte Cellulose verhalten (s. Hemicellulosen).

3. Die Cellulose ist das einzige Membrankohlenhydrat, von dem man eine allgemeine Verbreitung, wenigstens unter den höheren Pflanzen, annehmen kann. Dabei ist wieder die Einschränkung zu machen, daß die nähere Untersuchung der Cellulose, anderen Ursprungs als von der Baumwolle, gewisse feinere Unterschiede zeigen könnte. Cross und Bevan haben zwei Cellulosen unterschieden, die zusammen mit dem Lignin der Jute die Bastose bilden sollen (s. Lignin). Es handelt sich aber wahrscheinlich um veränderte Cellulosen, sogenannte Oxycellulosen, wie sie auch im Stroh vorkommen. Aber auch im Getreidestroh ist echte Cellulose vorhanden, die von jener der Baumwolle sich nicht unterscheidet.[1] Bisher dürften daher echte Cellulosen mit abweichenden Eigenschaften nicht nachgewiesen sein. Die ältere Nomenklatur unterscheidet allerdings sehr verschiedene Arten von Cellulosen, doch ist dort unter Cellulose soviel wie Membranstoff gemeint. Cross und Bevan bezeichneten (1903) die natürlichen, komplizierter als Cellulose zusammengesetzten Membranstoffe als „zusammengesetzte Cellulosen" (Compound cellulosis). So nennen sie die verholzte Membran Lignocellulosen, pektinhaltige Membran Pectocellulosen usw.

Vorkommen der Cellulose. Bei Phanerogamen allgemein verbreitet. Bei Moosen, die meist Pentosane enthalten, läßt sich die Cellulose nach Czapek (1899) erst nach dem Kochen mit verdünnter Lauge nachweisen. Farne führen echte Cellulose; bei Flechten tritt sie, falls überhaupt vorhanden, zurück. Sie ist nachgewiesen in chlorophyllführenden Algen. Auch für Pilze und Bakterien ist sie öfters angegeben, doch sind die Fragen nach deren Membranstoffen noch ungeklärt. Höhere Pilze enthalten Chitin als Membranstoff. Hefe enthält jedenfalls keine echte Cellulose. Von neuesten Angaben über die Membrane der Bakterien seien genannt: Nach v. Wisselingh[2] enthalten sehr viele Bakterien keine Cellulose, nach Wester[3] besteht die Zellwand von B. Xylinum aus Cellulose, nicht aus Chitin (s. d.).

Außer als Zellwandbestandteil findet sich Cellulose hin und wieder auch innerhalb der Zelle (Samenschale von Cuphea, Umhüllung von Oxalaten und Klumpenbildung bei Neottia usw.). Der Cellulosegehalt variiert nach der Art des Organs, auch nach dessen Alter. Genaue

1) E. Heuser u. A. Haug, Zeitschr. f. ang. Chem. **31**. 166 (1918).
2) C. v. Wisselingh, Pharm. Weekblad **53**. 1069 (1916).
3) D. H. Wester, ebd. **53**. 1183 (1916).

Bestimmungen der Reincellulose liegen verhältnismäßig selten vor. Dagegen ist in einer Unzahl von Fällen die „Rohfaser“ bestimmt worden. Reich an Cellulose sind Samenschalen, daher auch jene Samen, bei denen die Schale einen großen Prozentsatz ausmacht. Das Nährgewebe ist meist sehr arm. Stamm und Rinde sind sehr reich an Rohfaser. Bei Früchten ist der Gehalt sehr schwankend, in unterirdischen Organen wie Knollen, Wurzeln meist gering. Junge Blätter sind viel ärmer als alte, das Mesophyll celluloseärmer als die Rippen.

Eigenschaften der Cellulose. Reine Cellulose kann nach Gilson in Sphäriten kristallisiert erhalten werden. Sonst bildet sie eine weiße amorphe Masse ohne Geruch, unlöslich in Wasser und fast allen Lösungsmitteln, ausgenommen Schweizers Reagens (Kupferoxydammoniaklösung), Zinkchlorid und Salzsäure. In sehr konzentrierter Salzsäure (über 40 %) löst sich die Cellulose reichlich, wird aber bald hydrolytisch gespalten (s. unten).[1] Cellulose ist optisch inaktiv (Béchamp, Willstätter und Zechmeister); vielleicht ist das Drehungsvermögen bloß ungemein gering.

Die Hydrolyse liefert nur d-Glukose. Die Tatsache, daß Holz oder Leinwand beim Kochen mit Schwefelsäure einen Zucker liefere, fand Braconnot 1819. Erst seit Flechsig ist sichergestellt, daß es sich tatsächlich um Glukose handle (1883).[2] Flechsig wollte auch fast theoretische Ausbeuten an Glukose nach seinem Verfahren erzielt haben. Seine Angaben waren nicht beweisend, dagegen haben in neuerer Zeit Ost und Wilkening (1910) und in besonders einfacher Weise Willstätter und Zechmeister (1913) eine nahezu völlige Umwandlung von Cellulose in Traubenzucker durch Hydrolyse erzielt. Beim Kochen mit Wasser auch unter Druck entsteht nur wenig Zucker; verdünnte Säuren greifen auch kaum an; mit stärkeren Säuren wird die Cellulose brüchig. Konzentrierte Schwefelsäure bildet das sogenannte Amyloid, welches auf Wasserzusatz gallertartig ausfällt. Ähnliche Präparate, die mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden, sind das „künstliche Pergament“ und die „kolloidale Cellulose“ von Guignet. Alle diese Stoffe sind hydratisierte Cellulosen, die mit Jod sich ohne weitere Zusätze wie Stärke blau färben. Das Amyloid ist nach Zemplén[3] mit Hydrocellulose nicht identisch, wie angenommen wurde, besteht aber wahrschein-

1) Willstätter und Zechmeister, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 2401 (1913). D.R.P. 273800.

2) Neuerdings hat M. Cunningham (Journ. Chem. Soc. **113**. 173, 1918) angegeben, daß weder Baumwoll- noch Espartocellulose eine quantitative Zerlegung in Glukosemoleküle geben und die Entstehung von Glukose überhaupt in Zweifel gezogen. Auch Cross und Bevan (Journ. Chem. Soc. **113**. 182, 1918) halten die Beziehungen zwischen Cellulose und Glukose für noch nicht ganz aufgeklärt.

3) Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chem. **85**. 180 (1913).

lich aus depolymerisierten Produkten, unter denen sich Hydrocellulose befinden dürfte. Heiße verdünnte Säuren liefern erst unter Druck größere Mengen Glukose. Meist wurde zur Hydrolyse Schwefelsäure angewandt und unter Druck mit nicht zu verdünnter Säure erhitzt. Nach Classen arbeitet man mit schwefliger Säure unter Druck. Diese Verfahren, die zur Gewinnung von Alkohol (durch Gärung des gebildeten Zuckers) aus Holz oder anderem cellulosehaltigem Material, wie Holzabfälle, Sägemehl, Torf, dienen, sind jetzt auch von technischer Bedeutung geworden. Nach Willstätter und Zechmeister ist konzentrierte Salzsäure der Schwefelsäure vorzuziehen. Letztere bildet mit den Celluloseabkömmlingen erst Estersäuren, die durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Alkohol zerlegt und dann in der Hitze verzuckert werden müssen. Béchamp fand 1856, daß Salzsäure von sehr starker Konzentration Cellulose löse; diese Beobachtung ist aber erst jüngst von Willstätter und Zechmeister bestätigt und erweitert worden. Eine 1% Cellulose enthaltende Lösung in 40—42 proz. Salzsäure wird in 1—2 Tagen zu 96% in Zucker verwandelt. Auch veränderte Cellulosen, wie Hydro-, Oxycellulosen, können so gelöst und abgebaut werden. Man erhält bis 12—15proz. Celluloselösungen. In der Kälte geht die Hydrolyse nur langsam vor sich, so daß man die ganz konzentrierte Salzsäure auch verwenden kann, um aus Holz Cellulose zu gewinnen; aus den Lösungen läßt sich durch Salzlösungen, Alkohol, Säuren oder Alkali die Cellulose als elastische oder gelatinöse Masse ausfällen. Salzsäure in Chloroform gelöst liefert bei 80° ω-Chlormethylfurfurol, außerdem Glukose und einen schwarzen Rückstand[1] (s. bei Stärke S. 323).

Wichtige Resultate hat der Abbau durch acetylierende Reagentien, die Acetolyse, gebracht. Sie führt bis zu Glukoseacetat.[2] Die ersten Zwischenprodukte der Acetolyse sind die technisch wichtigen Celluloseacetate oder Acetylcellulosen, die sich von bereits mäßig abgebauter Cellulose ableiten. Als mittlere Produkte des Abbaues sind die Dextrinacetate zu betrachten, die neuerdings besonders von Schliemann (1910) und Klein[3] dargestellt und untersucht wurden; sie sind meist optisch aktiv, in organischen Lösungsmitteln löslich. Da sie amorph sind, ist ihre Einheitlichkeit unsicher. Ihr näheres Studium könnte über die Konstitution der Cellulose wichtige Aufklärungen bringen. Bis jetzt ist als einziges, sicher einheitliches, kristallisierendes Abbauprodukt vor dem gänzlichen Zerfall in Glukosemoleküle nur die Cellobiose erhalten worden, und zwar mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.[4] Eine mit Schwefelsäure bereits partiell hydrolysierte Cellulose liefert viel weniger

1) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**. 361 (1901).
2) Ost, Annal. d. Chem. **398**. 313 (1913).
3) Klein, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**. 1409 (1912).
4) Skraup u. König, Monatsh. f. Chem. **22**. 1031 (1901).

Cellobiose, die stets in Form des Octoacetats erhalten wird (Zemplén 1913). Nach Klein sind mindestens ein Drittel der Glukosemoleküle als Cellobiose im Zellstoff gebunden. Die Cellobiose ist von der Maltose so gänzlich verschieden, daß ein Zusammenhang zwischen Stärke und Cellulose erst beim niedersten Abbauprodukt zutage tritt. Auch beim fermentativen Abbau der Cellulose erscheint als erstes einheitliches Produkt die Cellobiose.[1] Über das Verhalten bei der Vakuumdestillation s. bei Stärke.

Verdünnte Alkalien greifen Cellulose kaum an; konzentriertere quellen sie auf, wobei Alkali absorbiert wird. Dabei verlieren Fasern wie Baumwolle ihre Struktur, die Festigkeit wird erhöht, ebenso der Glanz und die Affinität zu Farbstoffen (Mercerisation der Baumwolle). Wahrscheinlich entstehen dabei Hydratcellulosen. Auch Oxyde von Schwermetallen werden aus basischen Salzen aufgenommen; darauf beruht das Beizen in der Färberei. Je nach dem Ursprung der Cellulose ist nach Briggs (1910) das Absorptionsvermögen verschieden. Mit Alkalien unter Druck erhitzt, findet allmählich Lösung statt. Die Widerstandsfähigkeit gegen Alkali wird praktisch ausgenützt im großen in der Papierfabrikation (Natronzellstoff), im Laboratorium zur Cellulosebestimmung (Lange 1890, Parker[2]). Die Kalischmelze ist bis gegen 180° von geringer Wirkung, bei 240° entsteht Oxalsäure (technische Darstellung aus Sägemehl), Ameisensäure, Essigsäure, Wasserstoff, Protocatechusäure, Brenzcatechin. Die trockene Destillation liefert Furfurol, ω-Oxymethylfurfurol, Formaldehyd, γ-Valerolacton, Maltol, Gase, Aceton, Essigsäure.

Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Chlorsäure, Permanganat, Hypochloriten führt zu Oxycellulosen. Konzentrierte Salpetersäure wirkt nitrierend.

Von den zahlreichen Derivaten der Cellulose sind für die Pflanzenchemie von Interesse die Produkte des hydrolytischen Abbaues, von denen schon die Rede war, und vielleicht auch die Oxycellulosen. Unter Hydrocellulosen (Girard 1881) faßt man eine Reihe ähnlicher Produkte zusammen, die entweder durch starke Säuren in der Kälte, oder beim Erhitzen mit schwachen Säuren entstehen.[3] Auch die Cellulosedextrine von Euler (1912) gehören wohl hierher. Die Hydrocellulosen reduzieren Fehlingsche Lösung, werden durch Jod gebläut, sind brüchig, weniger hygroskopisch wie Cellulose. Ihre Bildung erfolgt unter Wasseraufnahme. Als Hydratcellulose oder hydratisierte Cellulose bezeichnet man jene wenig veränderten Cellulosen, die aus Viscoselösungen wiedergewonnen werden oder beim Mercerisieren entstehen. Ob diese Cellu-

1) Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chem. **78**. 266 (1912).
2) Parker, Journ. of Phys. Chem. **17**. 219 (1913).
3) Über Hydrocellulose siehe Hauser und Herzfeld, Chem.-Ztg. **39**. 689 (1915).

losen tatsächlich Wassermoleküle chemisch gebunden haben, ist fraglich. Wahrscheinlich werden durch Isomerisierung neue Hydroxylgruppen frei (siehe die Formel von Gebhard).

Oxycellulosen, von denen man mehrere Abarten je nach der Löslichkeit unterscheidet, sollen auch natürlich vorkommen. Sie wurden für Gerste angegeben; ihr Auftreten ist aber fraglich. Sie haben einen geringeren Kohlenstoffgehalt als Cellulose, dagegen ist das Verhältnis von H:O zugunsten des Sauerstoffs verschoben. Sie besitzen starkes Reduktionsvermögen und erhöhte Affinität zu basischen Farbstoffen. Sie entstehen durch Aufspaltung des hochmolekularen Cellulosemoleküls, indem gleichzeitig Aldehydgruppen frei und Carboxylgruppen gebildet werden. Die Hexosenkomplexe werden zu Hexonsäuren.[1] Methylderivate von Oxycellulosen sollen im Bast und im Holz auftreten. Carboxylhaltige Polysaccharide siehe bei Pektinstoffen usw.

Technisch wichtige Abkömmlinge der Cellulose sind die Ester, die sich aber wohl von Hydrocellulosen ableiten: Acetylcellulosen (Acetate), Formylcellulosen (Formiate), Nitrocellulosen (Cellulosenitrate, Schießbaumwolle); für die Kunstseidefabrikation ist von Bedeutung die Lösung der mit Alkali behandelten Cellulose in Schwefelkohlenstoff, das Cellulosexanthogenat oder die Viscose.

Konstitution der Cellulose. Von den zahlreichen Konstitutionsbildern für die Cellulose ist die von Green[2] entwickelte, die schon früher vielfach vorgezogen wurde, nunmehr durch die Untersuchungen von Pictet und Sarasin (s. S. 322) noch weiter gestützt worden. Diese Formel sagt aber nichts über die Molekulargröße und über die Verbindung der Zuckerelemente untereinander aus. Daß diese wesentlich anders als bei der Stärke sein muß, ergibt sich nicht nur aus den wesentlich verschiedenen Eigenschaften der Verbindungen selbst, sondern zeigt sich noch bis zur vorletzten Stufe des hydrolytischen Abbaues, da im Falle der Stärke das α-Glukosid Maltose, in jenem der Cellulose das β-Glukosid Cellobiose gebildet wird. Über die Art der Verknüpfung der Biosekomplexe ist nichts bekannt.

Sobald n den Wert 16—18 erreicht, läßt sich die Zusammensetzung durch die Analyse nicht mehr sicher bestimmen. Es ist aber die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O$ vorzuziehen. Das Molekulargewicht ist unbekannt, aber sicher recht hoch. Nach Bumcke und Wolffenstein (1899) soll n gleich 12 sein, nach Skraup und Geinsperger (1905) 34, nach Nastukow (1900) 39—40. Früher nahm man, wie auch diese Zahlen zeigen, für Cellulose ein niedrigeres Molekular-

1) Berl u. Fodor, Zeitschr. f. d. gesamt. Schieß- und Sprengstoffwesen **5**. 254 (1910).

2) Green, Zeitschr. f. Farb- und Textilchem. **3**. 97, 309 (1904). — Green und Perkin, Journ. Chem. Soc. **89**. 811 (1906).

gewicht als für Stärke an. Berl und Bütler (1910) schlossen aus der weit größeren Viskosität von Cellulosenitratlösungen gegenüber Stärkenitratlösungen auf ein wesentlich höheres Molekulargewicht der Cellulose. Auch Zechmeister (1913) hält die Cellulose für höhermolekular wegen der größeren Viskosität der Lösungen, des größeren Widerstands gegen Auflösung und Hydrolyse. Es scheint aber, daß die letztere Eigenschaft doch mehr von der Art der Bindung der Zuckerkomplexe als von ihrer Anzahl abhängig ist.

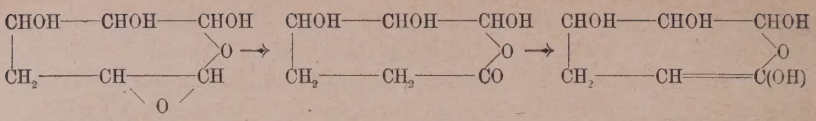
Für praktische Zwecke wird mit der Formel $C_{24}H_{40}O_{20} = (C_6H_{10}O_5)_4$ gerechnet, daher wird die früher als Trinitrocellulose (Schießbaumwolle) bezeichnete höchstnitrierte Cellulose jetzt als Dodekanitrocellulose angesprochen. Sie ist unbeständig. Sie sollte 14,14 % N enthalten, doch kommt man praktisch nur bis zu 13,5 % N, was einer Endekanitrocellulose der Formel $C_{20}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$ entspricht.

Cellulose bildet auch nur Triacetylverbindungen, enthält also auf C_6 nur drei freie Hydroxylgruppen. Eine Celluloseformel muß, abgesehen von der Molekulargröße, also den folgenden Eigenschaften Rechnung tragen: Bildung von Cellobiose bzw. Traubenzucker, optische Inaktivität, 3 OH-Gruppen, Abwesenheit freier Carbonylgruppen, reichliche Bildung von ω-Chlormethylfurfurol.

Den erstgenannten beiden Forderungen wird bisher keine Formel gerecht. Celluloseformeln sind aufgestellt worden von: Tollens (1895), Vignon (1899), Cross und Bevan (1901), Green (1904), H. de Mosenthal (1911), K. Gebhard (1913), Zechmeister (1913), Pictet und Sarasin (1918).

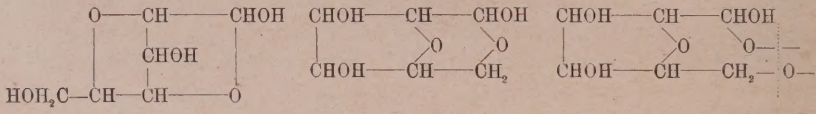
Über die Art der Bindung der Zuckermoleküle geben die wenigsten Formulierungen Auskunft. Nach Tollens und de Mosenthal kämen acetalartige Bindungen mit offenen Ketten in Betracht, die der schweren Hydrolysierbarkeit zu wenig Rechnung tragen. Die Formulierungen nach Cross und Bevan mit 4 Hydroxylgruppen sind überholt. Gebhards[1] Formel befaßt sich auch nur mit der Erklärung des Baues der einzelnen Zuckerkomponenten. Sie soll das Verhalten der Cellulose beim Mercerisieren erklären. „Faßt man nämlich die Mercerisation als Enolbildung auf, so lassen sich alle bei der mercerisierten Baumwolle gemachten Beobachtungen mit Leichtigkeit erklären. Das größere Aufnahmevermögen der mercerisierten Baumwolle für Alkali wird erklärt durch die Entstehung einer neuen Hydroxylgruppe bei der Enolbildung.“ Die Aufnahme von Alkali in einer Kurve dargestellt, weist zwei Knickpunkte auf, die den beiden Vorgängen der Umwandlung in die Keto- und in die Enolform entsprechen:

1) K. Gebhard, Chem.-Ztg. **37**. 662 (1913).



Cellulose nach Gebhard — Ketoform — Enolform

Zechmeister hat unter Verzicht auf die Darstellung eines hohen Molekulargewichts die Greensche Formel modifiziert, doch dürfte letztere in der von Pictet und Sarasin gegebenen Auffassung den Vorzug verdienen, da nur die letztere die Bildung von Brenzcatechin und Dimethylfuran gut zu erklären vermag (s. auch bei Stärke).



Zechmeister — Cellulose nach Green, Pictet und Sarasin

Hemicellulosen.

Der Ausdruck Hemicellulosen stammt von E. Schulze, der sich in mehr als zwanzigjährigen vorbildlichen Untersuchungen (1889—1912) mit diesen Verbindungen beschäftigte. Da sich diese Verbindungen weder gegen die echten Cellulosen noch gegen die im folgenden besprochenen Membranstoffe abgrenzen lassen, ist die Definition dieser Verbindungen schwierig. Man hat mehrfach auch andere Bezeichnungen eingeführt, die wenigstens einzelne Gruppen dieser Verbindungen besser umschreiben sollten. Indessen ist die Beibehaltung dieser recht treffenden Bezeichnung so lange zu empfehlen, als eine auf der näheren Erkenntnis der Zusammensetzung begründete Einteilungsmöglichkeit fehlt.

Der Name Hemi- oder Halbcellulosen deutet an, daß es sich um Verbindungen handelt, die zwischen der echten Cellulose und anderen, leicht löslichen Kohlenhydraten stehen. Die Hemicellulosen bilden auch insofern einen Übergang zwischen den verschiedenen Gruppen der zusammengesetzten Kohlenhydrate, als sie zum Teil Gerüststoffe, zum Teil aber Reservestoffe darstellen. Man teilte sie daher auch ein in Gerüsthemicellulosen und Reservehemicellulosen oder Reservecellulosen. Die Hemicellulosen der Samennährgewebe gehören zu den letzteren, jene der Samenschale zu den erstgenannten. Von vielen anderen ist aber ihre physiologische Bedeutung unsicher. Diese Unterteilung kann also vorläufig auch nicht durchgeführt werden. Immerhin ist bemerkenswert, daß diejenigen Hemicellulosen, von denen man annehmen kann, daß sie als Gerüstsubstanzen sich nicht weiter am Stoffwechsel beteiligen, bei der Hydrolyse meist nur Galaktose und Xylose liefern, während die auch als Reservestoffe fungierenden Hemicellulosen hauptsächlich Mannose

enthalten, dann Galaktose und Arabinose. Ob Glukose und Fruktose sich an ihrem Aufbau mitbeteiligt, ist nicht ganz sicher, da man diese Zucker entweder nur in ganz bescheidener Menge als Hydrolysenprodukte antraf oder aber jene aus Glukose aufgebauten Kohlenhydrate nicht mehr zu den Hemicellulosen rechnete.

Auf die Hemicellulosen ist man zuerst durch eine Arbeit von J. Sachs (1862) über die Keimung der Dattelkerne aufmerksam gemacht worden, in welcher bestimmte Angaben darüber gemacht wurden, daß die pflanzliche Zellmembran nicht einheitlicher Natur sei und aus einer als Bau- und einer als Reservestoff dienenden Cellulose bestehe. Daß diese letztere bei der Keimung der Samen gelöst werde, konnte bald darauf Frank (1866) bestätigen. Über die chemische Natur dieser Reservecellulose erhielt man aber erst 1889 die ersten Andeutungen, als Reiss aus Steinnüssen (Samen der Palme Phytelephas macrocarpa) eine Reservecellulose gewann, die bei der Hydrolyse einen eigenartigen Zucker gab. Das Polysaccharid nannte Reiss Seminin, den erhaltenen Zucker Seminase. E. Fischer stellte noch im gleichen Jahre fest, daß es sich um d-Mannose handle; das Reservekohlenhydrat war also, wie man sich jetzt ausdrückt, ein Mannan. An diese Vorarbeiten schlossen sich dann die systematischen Untersuchungen E. Schulzes und seiner Mitarbeiter an.

Je nach der Art der nachgewiesenen Spaltungsprodukte spricht man von Mannanen, Galaktanen, Arabanen, Xylanen. Es ist unbekannt, ob die einzelnen Hemicellulosen immer nur aus einer Zuckerart sich aufbauen oder ob es auch solche mit gemischten Zuckerarten gibt. Wahrscheinlich wird beides der Fall sein. Sichergestellt sind Verbindungen von der Art der Hemicellulosen, die aus einer einzigen Zuckerart bestehen; bei solchen aber, wo mehrere Hydrolysenprodukte gefunden sind, ist mangels der Kenntnis der Einheitlichkeit der nichtkristallisierenden Präparate eine Entscheidung bisher nicht möglich gewesen. Die Bezeichnungen Galaktomannan, Galaktoaraban usw. wollen demnach so verstanden sein, daß es sich um zusammengesetzte Kohlenhydrate handelt, an deren Aufbau sich die genannten Zuckerarten vornehmlich beteiligen; es soll damit aber über die Konstitution der Verbindungen nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Die quantitativ vorwiegende Verbindung wird dabei an die Spitze gestellt. Auch Verbindungen, die man als Mannan oder Galaktan usw. bezeichnet hat, bestehen meist nicht ganz ausschließlich aus der betreffenden Zuckerart. Doch treten entweder andere Komponenten in den Hintergrund oder sie sind nicht sicher bekannt. Daß außer den bisher genannten Komponenten noch andere auftreten dürften, erscheint sehr wahrscheinlich. Andeutungen über das Auftreten der Ribose sind schon bei dieser erwähnt worden (s. S. 131). Durch die Beobachtung F. Ehrlichs, daß die Galakturonsäure, eine Verbindung, die selbst gleich den Pentosen und Pentosanen oder Furoiden

leicht in Furfurol übergeführt werden kann, in solchen Verbindungen (Furoiden) auftreten kann und anscheinend den Hauptbestandteil des schwer hydrolysierbaren Anteils derselben bildet, werden viele ältere Angaben über die Hydrolysenprodukte von Hemicellulosen, Pektinstoffen, Gummi- und Schleimsubstanzen revisionsbedürftig. Die Galakturonsäure wird, wie es scheint, immer von Galaktose, deren Oxydationsprodukt sie ist, begleitet. Ihr häufigster Begleiter ist die Arabinose. Das Vorkommen der Galakturonsäure läßt sich daran erkennen, daß sie schon mit Brom zu Schleimsäure sich oxydieren läßt. Da das Auftreten von Pentosen oft nur durch die Furfurolbestimmung festgestellt wurde, jenes der Galaktose durch die Oxydation zu Schleimsäure mittels Salpetersäure, beide Reaktionen aber auch durch die Galakturonsäure hervorgerufen werden können, sind insbesondere die quantitativen Angaben unsicher geworden. Auch Methylpentosen sind sowohl bei Hemicellulosen wie bei den Verbindungen der Pektingruppe angetroffen worden. Überhaupt ist zu sagen, daß hinsichtlich der Zusammensetzung zwischen allen diesen Membranstoffen kein wesentlicher Unterschied gemacht werden kann. Sie geben die gleichen Hydrolysenprodukte; soweit Unterschiede auftreten, sind es dieselben, die man auch unter den verschiedenen Hemicellulosen, Gummisubstanzen usw. findet oder noch erwarten kann.[1] Es ist bisher nicht bekannt, ob die Hemicellulosen auch Methoxylgruppen einschließen, sei es als Ester oder als Äther. Es dürfte dies leicht der Fall sein. Dann würden sich manche Löslichkeitsunterschiede vor und nach der Behandlung mit Säuren oder Alkalien verstehen lassen. Es liegt nahe, solche Methylgruppen auch deshalb anzunehmen, weil man diese selbst bei manchen Cellulosen (β-Cellulose, Jute) angetroffen hat, weil sie bei den sonst so ähnlich konstituierten Pektinen anzutreffen sind, weil schließlich solche auch in den Ligninen auftreten, die ebenfalls als umgewandelte Hexosen- und Pentosenanhydride betrachtet werden. Die verschiedenen Löslichkeitsstufen oder Modifikationen der Hemicellulosen und der ihnen verwandten Membranstoffe pflegt man durch die Vorsilbe Para und Meta zu bezeichnen, in dem Sinne, daß die Paraverbindungen die am schwersten lösliche, die ohne Vorsilbe die am leichtesten lösliche Form darstellt.

Nach E. Schulze sind als Hemicellulosen jene Membrankohlenhydrate zu bezeichnen, die im Gegensatz zur echten Cellulose sich schon durch heiße verdünnte (3 proz.) Mineralsäuren leicht hydrolysieren lassen. Daß es auch hier gewisse Übergänge gibt, zeigen besonders manche mannosehaltige Membranstoffe, die gegenüber hydrolytischen Einflüssen fast so resistent wie Cellulose sind (s. Mannocellulosen). Im Gegensatz

1) Für die eigentlichen Hemicellulosen ist allerdings das bereits erwähnte Zurücktreten bzw. Fehlen von Glukose und Fruktose auffallend.

zur echten Cellulose werden die Hemicellulosen bei 300° von Glycerin gelöst. In 5proz. Natronlauge lösen sie sich in der Wärme langsam, schnell in der Hitze. Gegen Oxydationsmittel sind sie wenig widerstandsfähig. Einige geben die Violettfärbung der Cellulose mit Chlorzinkjod, andere aber nicht. Ob Hemicellulosen an Cellulose oder andere Membranstoffe gebunden auftreten, ist nicht entschieden.

Pentosane. Es sind bisher weder Xylane, noch Arabane oder Methylpentosane in reiner Form isoliert worden. Die Eigenschaften dieser Substanzen sind nur indirekt ermittelt. Die wichtigste Verbindung dieser Art ist das

Holzgummi, Xylan, von welchem man eine esterartige Bindung an die Cellulose angenommen hat. Es ist eine in kochendem Wasser lösliche, linksdrehende Substanz, die keine Jodreaktion gibt. Sie ist zuerst von Thomsen (1879) durch Ausziehen verschiedener Holzarten mit Natronlauge gewonnen und für identisch erklärt worden mit der Pektin genannten Verbindung von Poumarède und Figuier. Die nähere Untersuchung der Spaltungsprodukte führte dann zur Entdeckung der Xylose. Aus dem Holz kann das Xylan selbst durch kochendes Wasser nicht herausgelöst werden, weshalb man annahm, daß durch die Lauge erst eine Art Verseifung eintreten müsse, eine Loslösung von anderen Resten. Nach v. Fellenberg (1917) enthält Tannenholz eine Art Pektin, das sich aber im Gegensatz zum Protopektin der Früchte durch Erhitzen mit Wasser nicht als lösliches Pektin aus dem Holz herauslösen läßt. Coniferen sind im Gegensatz zu Laubhölzern arm an Xylan. Dieses wird hier durch Mannane vertreten. Die Trockensubstanz des Laubholzes kann 20—30 % Xylan enthalten (Eiche, Birke, besonders Buche). Die Formel des Holzgummis wird zu $(C_5H_8O_4)_n$ angegeben, doch ist es bisher wohl nicht frei von Hexosen gewonnen worden.

Xylane sind außer im Holz der Bäume auch in der Kleie, im Stroh, in Fruchtschalen von Nüssen, dann auch in Gummi- und Schleimsubstanzen gefunden worden.

Ebenso treten die Arabane in diesen Verbindungen, vornehmlich aber in den Pektinstoffen auf. Wie man die Xylane verschiedentlich benannte, so Paraxylan für die im Holz vorhandene unlösliche Form, Metarabinsäure für Xylan, solange man dessen Zucker nicht kannte, so finden wir auch recht verschiedene Namen für die Arabane: Arabin, Arabinsäure, Metapektinsäure, Metaraban. Über Arabin (Arabinsäure, Metapektinsäure) siehe Gummisubstanzen. Als Metaraban bezeichneten E. Schulze und Steiger (1890) die in Wasser und Alkalien kaum lösliche Muttersubstanz der Arabinose der Weizenkleie. Pararabin wurden einige pektinartige Substanzen der Rüben, der Möhre und anderer Pflanzen bezeichnet, daneben aber auch einige Schleimstoffe, die mit Arabinose wenig zu tun haben.

Methylpentosane sollen in kleiner Menge in Holzarten vorkommen, die übrigens auch etwas Arabane führen (Kiefer, Fichte). Auch sonst sind Methylpentosane, kenntlich an der Umwandlung in Methylfurfurol, verschiedentlich nachgewiesen worden; in Getreidearten, bei Holzpilzen, namentlich auch bei Algen, wo sie mit anderen Zuckeranhydriden schleimartige Substanzen bilden.

Als gemischte Hexopentosane sind beschrieben worden: Paragalaktan oder Paragalaktoaraban nannten E. Schulze und seine Mitarbeiter Hemicellulosen, die reichlich in zahlreichen Samen nachgewiesen wurden, besonders bei Leguminosensamen einen der wichtigsten Reservestoffe bilden (bis 20% des Samens). In Wasser unlöslich; gibt die Jodreaktion. Ein gummiartiges Galaktoaraban beschrieb v. Lippmann (1890). Ob es sich um Verbindungen zwischen Galaktose und Arabinose handelt, wäre noch zu entscheiden. Der Nachweis dieser Hydrolysenprodukte nebeneinander ist eigentlich der vulgärste Fall, nicht nur bei den Hemicellulosen, sondern auch bei den Pektin-, Gummi- und Schleimstoffen. Auch die Hemicellulosen der Wurzelstöcke, Rhizome und Wurzelknollen geben nach A. Stieger (1913) durchweg Galaktose und Arabinose.

Gummiartige wasserlösliche Galaktoxylane sind von Cerealiensamen beschrieben worden (Lintner u. Düll 1891).

Der Ausdruck Pentosane für die furfurolliefernden Verbindungen ist eingebürgert, aber ungenau. Manche Autoren (Cross und Bevan 1897, Stoklasa 1898) ziehen die Bezeichnung Furoide oder Furfuroide vor, was insofern richtiger ist, als auch Oxycellulose, Galakturonsäure und wohl noch andere Verbindungen, die natürlich auftreten können, Furfurol geben. E. Schulze (1891) erhielt noch 2—7% Furfurol aus verschiedenen Cellulosepräparaten, die nach den Verfahren von F. Schulze oder Hoffmeister gewonnen worden waren, also nach Prozessen, die eine sehr energische Oxydation der Nichtcelluloseverbindungen bewirken.

Hexosane. Mannane. Diese sehr verbreiteten Hemicellulosen kommen bisweilen als reine Mannane vor, also als nur aus Mannose aufgebaute Kohlenhydrate. Andere geben bei der Hydrolyse noch Galaktose, Pentosen, auch Glukose, vielleicht auch Fruktose. Wie schon bemerkt, sind gewisse Mannane sehr schwer hydrolysierbar. Diese Mannosecellulosen oder Mannocellulosen stehen der Cellulose auch insofern näher, als sie zum Unterschiede von anderen Hemicellulosen auch Glukosegruppen einschließen können. Wenigstens sind solche Präparate aus dem Holz einiger Coniferen und Cycadeen gewonnen worden. Mannocellulosen wurden erhalten z. B. aus Kaffeebohnen, Johannisbrot, Dattelsamen, aus Moosen und Farnen, in neueren Untersuchungen auch aus den Samenkernen von Ricinus und Coryllus (E. Schulze und Godet 1909). Gilson (1893) versuchte die Mannocellulose von der

gewöhnlichen Cellulose durch Kupferoxydammoniak zu trennen, wobei die Glukosecellulose nach dem Einleiten von Kohlensäure früher ausfiel. Die in Lösung gebliebene Mannocellulose, als Paramannan bezeichnet, war wahrscheinlich bereits hydratisiert; sie gibt keine Jodreaktion. Nach Iwanow (1908) enthält die Steinnuß außer Mannocellulose auch ein Mannan, das einer normal hydrolysierbaren Hemicellulose entspricht. Zwischen diesen beiden steht hinsichtlich der Resistenz das nach Hessenland (1892) dargestellte Mannan aus Hefe. Nach neueren Untersuchungen über das sogenannte Hefengummi (Euler u. Fodor 1911) besteht dieses aus einem Polysaccharid, das zu etwa gleichen Teilen aus Mannose und Glukose sich zusammensetzt, rechtsdrehend ist und ein Molekulargewicht über 10 000 besitzt. Die Zellwand der Hefe besteht ebenfalls aus einem Glukomannan, das den Hemicellulosen zuzuzählen ist.

Mannane treten besonders reichlich in den Palmensamen als Reservecellulosen auf. So liefert die Hydrolyse bei Dattelsamen fast nur Mannose. Besonders benannt wurde das Mannan aus Weizen und Gerste (Secalan, Ritthausen 1867), das Mannan des Johannisbrotsamens (Carubin, Effront 1897). Das letztere (auch Secalan oder Caruban genannt) wurde auch in anderen Cerealiensamen gefunden; es soll auch etwas Galaktose liefern. Es unterscheidet sich von anderen Mannanen, da es eine leicht aufquellende, schwammige Masse bildet, die sich in Wasser löst und optisch inaktiv ist.

Galaktomannane und Mannogalaktane sind sehr verbreitet und treten häufig in großen Mengen auf. Es handelt sich aber hier wohl wie in den meisten anderen Fällen nur um Gemische von Mannanen und Galaktanen, wofür auch das Verhalten zu Verdauungssäften spricht (Bierry u. Giaja 1912).

Galaktane. Auch sie zeigen ungleiche Resistenz gegen hydrolytische Einflüsse. Manche sind selbst gegen kochende Laugen widerstandsfähig, während andere sehr leicht zerstört werden. Sie sind amorph, in Wasser schwer löslich. Bei der Hydrolyse entsteht entweder ausschließlich oder doch vorwiegend Galaktose. Näher beschrieben wurden das α-Galaktan oder Galactin, in welchem Müntz (1882) zum ersten Male eine Galaktoseverbindung im Pflanzenreich nachwies. In Luzernensamen, später auch in anderen Samen gefunden. Rechtsdrehend. β-Galaktan wurde früher die Lupeose genannt. Ein γ-Galaktan, das eine viel stärkere Rechtsdrehung wie die obigen zeigte, gewann v. Lippmann aus den Abwässern des Scheidekalks der Rübenzuckerfabriken (1887). δ-Galaktan oder Gelose, auch als Gelan bezeichnet, ist derjenige Stoff, der die Umwandlung des Agar-Agar zu einer Gallerte verursacht. Agar-Agar ist der Sammelname für verschiedene Florideen, die die für feste Nährboden in der Bakteriologie so viel benutzte Gallerte liefern. Agar-Agar kann bis 60 % Gelan enthalten (vegetabilischer Fischleim, Japan).

Ein ε-Galaktan aus Larix occidentalis beschreiben Schorger und Smith (1916) als weißes, in Wasser lösliches Pulver, rechtsdrehend, reduzierend. Gibt Furfurol, ohne Pentosen einzuschließen. Das Mycogalaktan von Dox und Neidig (1915), von Aspergillus niger, ist stark rechtsdrehend und liefert auch nur Galaktose.

Galaktane werden auch durch gewisse Bakterien in kohlehydrathaltigen Substraten gebildet. Die sogenannten Bakterienschleime sind ebenso wie die Flechtengallerten den Schleimstoffen zuzuzählen (s. d.). Dies ist auch konstitutiv begründet, da diese Substanzen im Gegensatz zu den eigentlichen Hemicellulosen zum guten Teil aus Glukose sich zusammensetzen.

Dextrane, also hemicelluloseartige Kohlenhydrate, die nur aus Glukose sich aufbauen, dürften kaum vorkommen, wenigstens nicht bei höheren Pflanzen. Die als Amylane bezeichneten Kohlenhydrate aus Cerealiensamen sind zu unvollkommen bekannt, um als chemische Individuen anerkannt werden zu können; auch enthalten manche derselben sicher Pentosen. Andere Dextrane sind teils der Stärkegruppe zugehörig (s. d.) oder den Gummisubstanzen (s. Hefengummi) bzw. Schleimen zuzurechnen. Die folgenden glukosehaltigen Pflanzenprodukte stehen zwischen Hemicellulosen und Schleimstoffen (bzw. Pektinen):

Amyloid, zum Unterschied vom künstlichen, welches durch Einwirken von konz. Schwefelsäure auf Cellulose erhalten wird, auch „pflanzliches Amyloid" genannt, gibt wie jenes die Blaufärbung mit Jod. Amyloid wurde bei Paeonia, Primeln, Kresse nachgewiesen (Winterstein 1892). Die Hydrolyse liefert Galaktose, Xylose und wenig Glukose, nach Winterstein auch Arabinose. Rechtsdrehend. Bildet eine durchsichtige, voluminöse, in kaltem Wasser unlösliche Masse, die in heißem Wasser schleimig aufquillt. Ältere Angaben über mit Jod blaufärbende schleimige Stoffe von Samen und Flechten sind unsicher.

Paradextran (Winterstein 1894) in der Membran von Boletus edulis, zu 10 % der lufttrockenen Substanz. Löslich in Säuren und Laugen. Gibt keine Jodreaktion. Hydrolyse liefert Glukose. Paraisodextran von Polyporus betulinus unterscheidet sich durch die positive Jodreaktion. Die von Tanret (1897) in höheren Pilzen, Mutterkorn, Aspergillus, nachgewiesene Fongose (Fongan) soll mit Paradextran identisch sein. Identisch oder doch ganz ähnlich ist auch die Pachymose (Pachyman). Die Callose von Mangin (1910) ist nach Tanret nicht identisch mit Fongose, sondern ein Polymeres derselben.

Lävulane gibt es wohl unter den Hemicellulosen nicht. Sehr kleine Mengen Fruchtzucker wurden angegeben unter den Hydrolysenprodukten der Reservecellulose von Phytelephas macrocarpa neben Mannose der Hemicellulose von Molinia coerulea neben Glukose und Pentosen.

Die verholzte Membran. — Lignin.

Die Rohpräparate der Zellwand enthalten außer Cellulose und Hemicellulosen besonders in älteren Geweben noch größere Mengen anderer Stoffe, die zum Teil nur gelegentlich, zum Teil aber ständig vorkommen. Gelegentlich findet man Farbstoffe, Bitterstoffe, Gerbstoffe und andere Verbindungen, deren Extraktion im unveränderten Zustand keine Schwierigkeit bereitet. Von den mehr oder weniger regelmäßig in verholzten Zellwänden auftretenden Kohlenhydraten ist bereits das Holzgummi oder Xylan genannt worden. Es wären hier noch einerseits die Verbindungen der Pektingruppe zu erwähnen, dann die in Säuren und Alkalien unlöslichen Bestandteile, Cuticula und Korksubstanz (Cutin und Suberin). Damit ist aber dasjenige, was für die Verholzung charakteristisch ist, noch nicht genannt. Man nannte seit Payen alle durch Behandeln mit Säuren und Laugen entfernbaren Substanzen, die die Cellulose begleiten, durchdringen, „inkrustierende Substanzen" und beschränkte diesen Ausdruck in dem Maße, als die anderen Zellwandsubstanzen definiert wurden auf jene noch heute sehr unklar umschriebene Substanz oder Gruppe von Verbindungen, die man als Lignin bezeichnet. Dieser Ausdruck stammt ursprünglich von De Candolle und Fr. Schulze, doch hatten diese unter Lignin noch die gesamte Holzfaser verstanden, die sie für eine einheitliche Substanz ansahen. In der Folge wurde dann der Ausdruck in einem doppelten Sinne gebraucht, insofern die einen darunter die mit den Merkmalen der Verholzung ausgerüstete Cellulose bzw. Membran verstanden, den Lignocellulosen von Cross und Bevan entsprechend, die anderen aber nur die Träger der Holzreaktionen bzw. dasjenige, was die Verholzung der Cellulose bedingt. Wir wollen unter Lignin nur letztgenannte Substanzen verstehen. Solange dieses Lignin nicht rein darstellbar ist und die Frage nach der Art der Vereinigung desselben mit der Cellulose strittig ist, ist auch eine Verständigung über den Ligninbegriff nicht ganz leicht, und die Autoren verstehen tatsächlich auch heute noch nicht immer das gleiche, woran auch die Ungleichheit der Lignine Schuld trägt. Nicht besser ist es mit anderen Bezeichnungen bestellt. Unter Holzsubstanz wird bald das Lignin, bald Lignocellulosen bzw. verholzte Faser verstanden; unter Holzstoff meint man gewöhnlich das gleiche, doch gebraucht die Technik den Ausdruck für die aus dem Holz gewonnene Cellulose (Papierfabrikation).

Man kennt weder die Bruttozusammensetzung irgendeines Lignins sicher, noch kann man mit Bestimmtheit angeben, wodurch, durch welche chemischen Gruppen und welche physikalischen Eigenschaften das Lignin definiert sein soll. Neuerdings haben König und Rump (1914) angenommen, das Lignin entstehe durch Einlagerung von Acetyl- und Methylgruppen in Hexosen und Pentosen, bzw. es soll die Verholzung der Cellulose durch den Eintritt von Methylgruppen in die Gruppen $C_6H_{10}O_5$

stattfinden, so daß man je nach der Zahl der eintretenden Reste des Methylalkohols verschiedene Lignine bis zu solchen vom Typus $C_6H_6(CH_3)_4O_5$ zu unterscheiden hätte. Der Methylalkoholgehalt der Lignine[1] ist eines der wenigen sicheren Charakteristika derselben. Schon Benedikt und Bamberger (1890) hatten unter Annahme eines Methylgehalts des Lignins von 5,3 % die Menge des Lignins in verschiedenen Hölzern bestimmt und dabei Werte erhalten, die mit jenen ganz gut übereinstimmten, die Fr. Schulze (1857) aus dem Gewichtsverlust berechnete, welchen das untersuchte Material nach der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erlitt. Th. v. Fellenberg[2] hat in einer Arbeit über die verschiedene Bindungsart des Methylalkohols im Pflanzenreich das Lignin sogar auf Grund dieses Methylalkoholgehalts definiert, als die nicht flüchtigen, alkohol- und ätherunlöslichen methoxylierten Verbindungen der Pflanzen, welche ihren Methylalkohol nicht schon durch Behandlung mit Natronlauge, wohl aber mit starker Schwefelsäure abgeben. Das mit Lauge abspaltbare Methyl gehört dem Pektin an (Ester); im Lignin dagegen ist der Methylalkohol ätherartig gebunden, denn er wird erst beim Kochen mit starker Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Dabei sind zwei Stadien zu unterscheiden, insofern ein Teil schon durch ca. 40proz. Schwefelsäure, ein anderer erst durch ca. 70proz. abgespalten wird. v. Fellenberg nimmt an, daß es sich hierbei um zwei Lignine handle, die Lignin I und Lignin II genannt werden. Er berechnet auf Grund der Analysen von König und Rump für das (Ortho-)Lignin aus Tannen- und Buchenholz die Formel $C_{22}H_{15}(CH_3)_2O_7$, welcher 15,2 % Methylalkohol oder 7,1 % Methyl entsprechen. Bei diesen Ligninbestimmungen werden allerdings auch die Methylgruppen aus anderen, in kleinen Mengen anwesenden Verbindungen mitbestimmt. So enthält die β-Cellulose, die von Cross und Bevan für die Jute angegeben wurde, 6,1 % Methoxyl. Auch die Korksubstanz enthält nach v. Fellenberg Methylverbindungen; Flaschenkork gab 2,67 % Methylalkohol, davon entsprach 0,2 % dem Pektin, der Rest zum Teil Lignin, zum Teil methoxylierten Säuren.

Die Bildung des Methylalkohols bei der Holzdestillation ist nur auf das Lignin, bzw. die Lignine im weiteren Sinne, zurückzuführen. Das Pektin spielt eine ganz untergeordnete Rolle. So ist nach v. Fellenberg für Tannenholz ein Gesamtmethylalkoholgehalt von 4,6 % zu rechnen, wovon nur 0,1 % auf jenen des Holzpektins entfällt. Aschan (1913) hat darauf hingewiesen, daß der Holzgeist auch in der exothermen Phase des Destillationsprozesses auf synthetischem Wege entstehen könnte,

1) F. Fischer und H. Tropsch (1917) fanden einen Methoxylgehalt bei Torf, Humuskohle, Lignitkohle, Braunkohle, aber nicht bei Steinkohle.

2) Th. v. Fellenberg, Mitteil. a. d. Geb. der Lebensmittelunters. und Hygiene. Schweiz. Gesundheitsamt 8. 1 (1917).

doch ist sichergestellt, daß die reine Cellulose bei der trockenen Destillation keinen Methylalkohol liefert. Die Essigsäure entsteht bei der pyrogenen Zersetzung sowohl aus Lignin wie aus Cellulose. Ob Acetylgruppen in den Ligninen sicher vorgebildet sind, wie mehrfach angegeben, scheint noch nicht sicher bewiesen; noch unsicherer ist das Vorkommen des Ameisensäurerestes (Formylgruppen).

Nach Zechmeister (1913) ist ein weiteres Kennzeichen des Lignins das aktive Carbonyl. Über die Menge der aldehydischen Verbindungen, die auf Grund von Kondensationsreaktionen angenommen werden, fehlen sichere Angaben. Die Mengen des aktiven Carbonyls werden meist überschätzt. Auch ist die Annahme einer Proportionalität zwischen Carbonyl- und Methylzahl nicht stichhaltig. Zechmeister betont, daß die kleinen Mengen aldehydischer Bestandteile fest gebunden und daß sie normale Bestandteile sein müssen, denn es würde den Löslichkeitsverhältnissen nicht entsprechen, wollte man sie als beigemischte, niedrigmolekulare Aldehyde ansehen. In seinen Versuchen, in denen er das Verhalten einfacherer Aldehyde und Glukoaldehyde gegen Anilin studierte, kam er zu dem Resultate, daß 1. die Holzfärbung mit Anilinsalz eine chinoide Reaktion ist und 2. daß der Träger der Holzreaktion ein in geringen Mengen auftretender Aldehyd ist, der an größere Gruppen gekettet ist.

Die zahlreichen Farbreaktionen der verholzten Membranen haben mangels anderer Handhaben in den Vorstellungen über die Natur der Ligninsubstanz bis vor kurzem in dieser Hinsicht eine zu große Rolle gespielt. Wir haben bereits (s. S. 187 und 189) bei Erwähnung des Coniferylalkohols und des Vanillins auf die Bedeutung hingewiesen, welche man diesen Verbindungen als Bestandteilen der Holzsubstanz und als Träger der Farbenreaktionen beigemessen hat. Neuerdings ist es fraglich geworden, ob es sich überhaupt um ein Benzolderivat dabei handelt. Jedenfalls ist die Menge dieser Verbindung so gering, daß sie die Zusammensetzung des Lignins nicht wesentlich beeinflussen kann. Eine Isolierung eines solchen Benzolderivats ist bisher niemals gelungen. Allerdings konnten Hoppe-Seyler (1888) und Lange (1889) durch Erhitzen von Holz mit Alkali auf 185° Protocatechusäure und Brenzcatechin gewinnen, aber diese Verbindungen entstehen sogar aus Cellulose bei Temperaturen über 200° und beweisen somit nichts für die Präexistenz von Benzolverbindungen im Lignin. Die „Ligninreaktionen“ sind zum Teil schon recht lange bekannt. So stammt die Reaktion mit Phenol und Salzsäure (blaugrün) und jene mit Anilin und Salzsäure (gelb) von Runge (1834), die Violettfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure und Resorcin-Salzsäure von Wiesner (1878). Die ersten Versuche, den Träger der Reaktion in Substanz zu fassen, rühren von Singer (1882) her. Tiemann und Haarmann (1874) und nach ihnen andere Forscher hielten

den Coniferylalkohol für die charakteristische Verbindung. Neuerdings hat Klason (1911) auf die große Ähnlichkeit mit Gerbstoffen hingewiesen und zwei Lignine angenommen, die hochmolekulare Kondensationsprodukte von Coniferyl- und Oxyconiferylalkohol darstellen sollen, unterschieden durch die Differenz von einer OCH_3-Gruppe. Auch Johnsen und Hovey (1918) nehmen mit Klason zwei verschiedene Typen von Ligninen an, die sich hinsichtlich des Methylgehalts unterscheiden müssen, da Lignin- und Methylgehalt nicht parallel gehen. Laub- und Nadelhölzer zeigen ein verschiedenes Verhalten. Über Czapeks (1899) Hadromal s. S. 189.

Die Dualität der Lignine ist wiederholt auch von anderen Forschern behauptet worden, doch sind dabei verschiedene Gesichtspunkte maßgebend gewesen. Cross und Bevan haben den Lignocellulosen der Hölzer, die auch nicht untereinander identisch sind, jene der verholzten Textilfaser (Bastfaser) der Jute (Corchorus olitorius) gegenübergestellt.

Jutelignocellulose oder Bastose besteht aus dem Jutelignin oder Bastin (ca. 20 %) und dem Celluloserest (80 %), der selbst wieder zu ca. 60—65 % aus der der gewöhnlichen Cellulose ähnlichen α-Cellulose und aus der Methylgruppen tragenden β-Cellulose zusammengesetzt ist. Die β-Cellulose ist weniger resistent und wird den Oxycellulosen zugerechnet.

Die Lignocellulose der Holzarten soll sich durch ihre Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln unterscheiden.

Über die Einteilung der Lignine nach König und Rump s. S. 329. Nach v. Fellenberg soll das Ortholignin (gefärbt) dieser Autoren, welches bei Hölzern den Hauptteil des Lignins ausmacht und ungefähr dem Lignin anderer Autoren entspricht, bei den verschiedenen Hölzern gleich zusammengesetzt sein. Das Ortholignin (gefärbt) ist teilweise in Lauge löslich. Diesen löslichen Anteil des in 72proz. Schwefelsäure unlöslichen Lignins nennt v. Fellenberg Ortholigninsäure (gefärbt); vielleicht ist dieser Teil mit Langes Ligninsäuren verwandt (s. u.).

Bindung des Lignins. Die besonders von Cross und Bevan verteidigte Annahme, daß Cellulose und Lignin miteinander chemisch verbunden seien, gründet sich besonders auf die Tatsache, daß die Cellulose erst nach Entfernung des Lignins in Kupferoxydammoniak löslich wird und auch dann erst die Violettfärbung mit Chlorzinkjod gibt. Die ursprüngliche Vorstellung war, wie der Name „Inkrusten“ verrät, die einer mechanischen Vermengung. Später wollten einige Forscher die gesamte Holzfaser als eine einheitliche Verbindung aufgefaßt wissen; als eine solche hatte das „Lignin“ Fr. Schulzes (1857) zu gelten, dem die Formel $C_{38}H_{24}O_{20}$ gegeben wurde, die Glykolignose von Erdmann (1866), eine komplexe, aus Zuckern, aromatischen Stoffen und Cellulose aufgebaut gedachte Verbindung der Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$, ferner die unter ver-

schiedenen Bezeichnungen beschriebenen Verbindungen von Frémy und Urbain (Vasculose, Fibrose, Para-, Metacellulose). Eine bestimmtere Vorstellung von der Bindung zwischen Cellulose und Lignin wurde auf Grund der Beobachtung Hoppe-Seylers (1888) vermittelt, wonach man durch Behandeln des Holzes mit konzentriertem Alkali bei 150—200° die Cellulose ohne Veränderung gewinnen kann, während die übrigen Substanzen gelöst werden. Dieses Verfahren, welches zu einer quantitativen Cellulosebestimmung ausgebaut wurde, erschien als eine Art Verseifung und die Holzsubstanz als ein Ester oder Äther zwischen Cellulose und dem Lignin, dem der Charakter einer Säure zugesprochen wurde. In Fortsetzung dieser Untersuchungen gewann dann Lange (1890) durch Erhitzen des Lignins (worunter er die gereinigte Holzsubstanz verstand, die nach der Behandlung des Holzes mit Wasser, Alkalien, Säuren, indifferenten Lösungsmitteln, zurückblieb) mit Kali auf 185°, unter Abtrennung der Cellulose seine beiden Ligninsäuren, die sich dadurch unterschieden, daß von den beiden wasserlöslichen Säuren nur eine sich auch in Alkohol löste.

In neuerer Zeit mehren sich die Stimmen, die wieder keine chemische Bindung zwischen den Ligninen und der Cellulose annehmen wollen. Eine solche Anschauung vertritt z. B. Klason, ferner König und Rump, deren Argument, die unveränderte Struktur der Faser nach Entfernung einzelner Komponenten, von v. Fellenberg als nicht zwingend betrachtet wird. Wislicenius und Kleinstück (1910) fassen das Lignin als ein wechselndes Gemenge von Kolloiden auf, die aus dem ernährenden Saftstrom ausgeschieden werden, von welchen ein Teil reversibel, ein anderer irreversibel an die Cellulose angelagert ist. Dazu bemerkt Zechmeister (1913), daß deshalb immerhin die nachträgliche Bindung der gefällten Kolloide an die Cellulose nicht unmöglich sei. Das Verhalten gegen Extraktions- und Spaltungsmittel sei nicht beweisend, da unter Umständen eine kolloidale Inkruste schwerer extrahierbar sei als eine labile chemische Verbindung. Manche Celluloselösungsmittel, wie Kupferoxydammoniak, ziehen die Cellulose sehr unvollständig, andere, wie 40proz. Salzsäure, dagegen quantitativ aus.

Ligninformeln. Den von König und Rump, Lindsey und Tollens, sowie Lange angegebenen Analysenzahlen und Formeln sucht v. Fellenberg durch folgende Auslegung gerecht zu werden: Dem hypothetischen Lignin des Holzes (Tannen und Buchen) wird die Formel $C_{24}H_{25}O_9$ bzw. $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_9$ gegeben. Durch Behandeln mit 72proz. Schwefelsäure entsteht daraus unter Verlust von $2H_2O$ das Ortholignin (gefärbt) von König, $C_{22}H_{15}(CH_3)_2O_7$. Bei der Kalischmelze liefert das Lignin die um ein O-Atom reichere alkoholunlösliche Ligninsäure von Lange, $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_{10}$, durch weitere Oxydation die alkohollösliche Säure, $C_{22}H_{17}(CH_3)_2O_{10}$. Lindsey und Tollens' (1891) Ligninformel

wurde aus jener ihrer Sulfosäure berechnet. Der Ligninsulfosäure, aus den Ablaugen der Sulfitcellulosedarstellung, $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$, sollte ein Lignin $C_{24}H_{24}(CH_3)_2O_{10}$ entsprechen. Nach v. Fellenberg sollte man sich nun vorstellen, daß beim Kochen des Lignins mit Calciumbisulfit nicht nur SO_2, sondern auch H_2 und $COCH_3$ angelagert wird, letzteres aus einem sekundären Prozeß stammend, bei welchem Essigsäure frei wurde: $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_9 + SO_2 + H_2 + COCH_3 = C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$.

Die bei der Papierbereitung als Nebenprodukt abfallende Sulfitlauge ist neuerdings Ausgangsmaterial für die Alkoholgewinnung. Nach den neuesten Angaben Klasons (1918) über die Sulfitlauge aus Fichtenholz, enthält diese, auf das Trockengewicht des Holzes berechnet: 7,9 % Glukose, 2,5 % Mannose, 1,3 % Galaktose und 4,3 % Arabinose, zusammen also 16 % Zucker, die zum Teil frei, zum Teil in Form von Polysacchariden vorhanden sind, die Klason als Lignosane bezeichnet. Die Trockensubstanz des Fichtenholzes besteht nach Klason aus: ca. 50 % Cellulose, 30 % Lignin, 16 % Lignosane, 3,3 % Harze und Fette, 0,7 % Stickstoffsubstanz Auf Grund der Analysen von Ligninsulfosäuren gab Klason dem Lignin 1908 die Formel $(C_{40}H_{42}O_{11})_n$, neuerdings (1917) $C_{40}H_{12}O_{12}$. Diese Formeln entsprechen sauerstoffärmeren Verbindungen, als die oben angeführten. Ähnliche Formeln wie Klason berechnen auch Hönig und Spitzer[1], welche für die Ligninsulfosäuren der Sulfitlaugen wechselnde Zusammensetzung finden. Mehrere Bariumsalze entsprachen der Formel: $C_{43}H_{50}O_{18}S_2Ba$, was einem Lignin der Formel $C_{43}H_{48}O_{12}$ entsprechen würde.

Noch sauerstoffreicher als das Holzlignin der früher genannten Autoren dürfte das der Jute sein (Jutelignin, Bastin, Lignon), dem Cross, Bevan und Beadle die Formel $C_{19}H_{22}O_9$ bzw. $C_{17}H_{16}(CH_3O)_2O_7$ gegeben haben. Sie haben später sogar eine vollkommene Strukturformel für das Jutelignin aufgestellt, wonach dasselbe gleichzeitig als Derivat des Cyklohexanons und des γ-Pyrons von der Bruttoformel $C_{20}H_{24}O_{11}$ erscheinen würde.[2]

Pektinstoffe.[3] In der Literatur über diese Verbindungen herrschte eine ziemliche Verwirrung. Die älteren Autoren beschrieben eine ganze Reihe verschiedener Körper, deren Existenz teilweise nicht sichergestellt ist. In neueren Arbeiten wird oft von Pektin schlechtweg gesprochen, obgleich darunter bisweilen auch unlösliche Verbindungen verstanden werden, während das Pektin, wie es Braconnot (1833) zuerst beschrieb,

1) Hönig u. Spitzer, Monatsh. f. Chemie **39**. 1 (1918).

2) Siehe Dorée u. Cunningham, Journ. Chem. Soc. **101**. 497 (1912). — **103**. 677 (1913).

3) Th. v. Fellenberg, Biochem. Zeitschr. **85**. 118 (1918). — Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters. Schweiz. Gesundheitsamt **5**. 225 (1914). — F. Ehrlich, Chem.-Zeitung **41**. 197 (1917).

ein wasserlöslicher Körper ist. Die Unsicherheiten und Widersprüche in der Chemie der Pektinstoffe sind zum Teil dadurch bedingt, daß die Pektinstoffe verschiedener Pflanzen offenbar nicht übereinstimmen, mehr noch aber dadurch, daß je nach der Gewinnungsart verschiedene Abbauprodukte zur Untersuchung gelangen, die von den einzelnen Autoren verschieden benannt wurden.

Sieht man von jenen Zwischenprodukten ab, die erst neuerdings durch die Untersuchungen von F. Ehrlich bekannt wurden, so kann man vorläufig drei Arten von Pektinstoffen unterscheiden, die offenbar nur durch den Grad des Abbaus sich unterscheiden, infolge ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse aber physikalisch wesentlich different sind. Diese Verhältnisse sind auch von tiefergehendem praktischen Interesse, insofern damit das Gelatinierungsvermögen von Obst- und Fruchtsäften zusammenhängt. Diese drei Arten von Pektinstoffen bezeichnen wir mit v. Fellenberg als Protopektin, Pektin und Pektinsäure. Das Protopektin ist die in unreifen Früchten und in Knollengewächsen auftretende unlösliche Muttersubstanz der übrigen Verbindungen. Das Pektin ist das in reifen Früchten vorherrschende lösliche Produkt des hydrolytischen Abbaus des Protopektins. Es ist eine zusammengesetzte Estersäure, die leicht unter Abspaltung von Methylalkohol in die unlösliche Pektinsäure übergeht. Nach v. Fellenberg ist die Geleebildung von Fruchtsäften so zu erklären: Durch das Kochen der Früchte wird das Protopektin in Pektin übergeführt. Dann wird eine der Methoxylgruppen abhydrolysiert und dieses Zwischenprodukt zwischen Pektin und mehrbasischer Pektinsäure gelatiniert in Gegenwart von Zucker in Form eines Kalk- oder Magnesiumsalzes. Bei zu langem Kochen geht, wie bekannt, die Fähigkeit zu gelatinieren verloren. Es bilden sich dabei offenbar Verbindungen mit mehreren freien Säuregruppen, die dann der Pektinsäure nahestehen, welcher das Gelatinierungsvermögen abgeht. Infolge ihrer Unlöslichkeit ist die Pektinsäure aber Ursache einer ähnlichen Erscheinung, nämlich der der spontanen Gerinnung von Fruchtsäften. Diese ist einfach durch die allmähliche Abspaltung der Methylalkoholreste aus dem Ester Pektin bedingt.

Die erste nähere Untersuchung der Pektinstoffe oder der „Pflanzengallerten“ führte Fremy 1840 aus. Er nannte den in den Früchten, Baumrinden, Blättern, Stengeln, in Wurzelgewächsen anzutreffenden Körper, die unlösliche Muttersubstanz der Gallerten, Pektose. Diese Verbindung konnte auch später niemals in reiner Form dargestellt werden, da sie sich durch kein indifferentes Lösungsmittel von den übrigen unlöslichen Zellwandbestandteilen trennen läßt und die Behandlung mit lösenden Agentien gleichzeitig die Überführung in Pektin verursacht. Da bei der Behandlung des Protopektins (Pektose, Pektinogen) mit Säuren auch Kalk in Lösung geht, vermutete Fremy, daß dieselbe die Kalk-

verbindung des Pektins sei. Nach v. Fellenberg trifft dies nicht zu, doch dürfte nach den Untersuchungen von Ehrlich das Pektin seiner Definition, als Kalk- und Magnesiasalz natürlich auftreten. Näheres über das Protopektin ist nicht bekannt. Es scheint ein Anhydrid des Pektins zu sein; vielleicht ist es aber auch eine Verbindung von Pektin mit einem größeren unlöslichen Komplex. Nach Mangin soll es sich um eine Verbindung mit Cellulose handeln. Um ein „Glukosid" handelt es sich, wie v. Fellenberg besonders geprüft hat, nicht, d. h. es wird beim Übergang in Pektin kein reduzierender Zucker gebildet. Daß die Pektinstoffe aber ebensogut wie die zusammengesetzten Kohlenhydrate als glukosidische Verbindungen angesehen werden können, ergibt sich daraus, daß hinsichtlich der Verbindung der Zucker mit den Zuckersäuren kein Unterschied angenommen werden muß, da die sauren Gruppen nicht an der Verkettung der Moleküle beteiligt sind. Die Pektinstoffe sind daneben auch Ester, aber ausschließlich solche des Methylalkohols. Nach Bourquelot und Herissey (1899) vermag auch ein Enzym aus Aspergillus die Umwandlung von Protopektin in Pektin auszuführen.

Hinsichtlich der bisher nachgewiesenen Hydrolysenprodukte unterscheidet sich das Protopektin nicht vom Pektin. Unter den Hydrolysenprodukten der Pektinstoffe ist zuerst die Arabinose (Scheibler 1868) aufgefunden worden. Herzfeld (1890) fand einen Schleimsäure gebenden Körper auf, der auf Galaktose deutete. Daß diese tatsächlich auftritt, konnte erst F. Ehrlich (1917) beweisen. Daß man bezüglich der Kennzeichnung des schleimsäuregebenden Körpers Zurückhaltung sich auferlegte, erwies sich ganz berechtigt. Man hatte bereits wiederholt beobachtet, daß bei der Hydrolyse auch saure Verbindungen auftreten, und F. Ehrlich konnte nun zeigen, daß es sich dabei um die mit Leichtigkeit in Schleimsäure übergehende Galakturonsäure handle. Nach Tollens (1895) nimmt auch eine noch nicht näher charakterisierte Methylpentose am Aufbau der Pektine teil. Schließlich fand v. Fellenberg (1914) den Methylalkohol. Diese letztere Entdeckung ist deshalb recht interessant und wichtig, weil damit auch die Ursache des Auftretens von Methylalkohol in Tresterbranntweinen aufgefunden wurde. Dieser Methylalkoholgehalt bewirkt die spezifische Schädigung der Augen bei anhaltendem Genuß dieser Getränke. Diese Entdeckung war auch der Ausgangspunkt für die Untersuchungen v. Fellenbergs über die Pektinstoffe und andere methylhaltige, kohlenhydratähnlich zusammengesetzte Pflanzenstoffe.

Unter Pektin versteht v. Fellenberg die im Safte der Früchte vorkommenden, in Wasser kolloidal löslichen, durch Alkohol fällbaren Körper, die bei der Reife oder durch chemische Eingriffe aus dem Protopektin entstehen und unter gewissen Bedingungen zur Bildung von Fruchtgelee führen.

Pektin ist ein reversibles Colloid. Mit Wasser quillt es auf, bildet einen Kleister, der sich allmählich, besonders in der Wärme löst. Die Lösung wird durch Alkohol und manche Metallsalze gefällt. Nicht alle Pektine verhalten sich in dieser Hinsicht gleich und öfters kann beobachtet werden, daß frische Pektinlösungen erst nach einigem Stehen gefällt werden. Man unterschied früher zwischen Pektin, welches durch Bleizucker nicht gefällt wird, und Parapektin, welches niedergeschlagen wird. Es handelt sich aber wahrscheinlich im Parapektin nur um in der Lösung angewachsene amikrone oder submikrone Teilchen, die nun bei genügender Größe auch durch Metallsalze fällbar werden, die früher ohne Wirkung waren. Salze der Alkalien fällen nicht. Die Niederschläge mit Metallsalzen wurden früher Pektinate genannt und als Salze des Pektins angesehen, was indessen kaum zutrifft. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Elektrolytkoagulationen, wie sie bei vielen colloidalen Körpern bekannt sind. Durch Gerbsäure, Eiweiß und basische oder saure Farbstoffe findet keine Fällung statt.

Gegenüber Hydroxyden alkalischer Erden verhält sich Pektin anders. Mit Kalk- oder Barytwasser entsteht eine Gallerte, die zwar äußerlich der Fällung mit Metallsalzen gleicht, sich aber im Gegensatz zu dieser auf Zusatz von Mineralsäuren nicht löst, sondern in einen anderen, auch gallertartigen Niederschlag umwandelt. Das Pektin ist nämlich durch die Hydroxylionen in Pektinsäure übergeführt worden; es ist also zunächst das pektinsaure Salz der alkalischen Erde ausgefallen, welches mit Säure in die ebenfalls unlösliche Säure übergeführt wurde. Die Abspaltung des Methylalkohols geht durch Alkali schon in der Kälte sehr schnell vor sich. Auch die in der Literatur öfters beschriebene Koagulation durch das Enzym Pektase ist nichts anderes als eine Abspaltung von Methylalkohol; die Pektase selbst ist also eine Esterase und kein Koagulationsenzym.

Nach F. Ehrlich dürfte das natürliche Pektin der Zellmembran (Protopektin) als das Ca-Mg-Salz einer komplexen Anhydro-Arabino-Galaktose-Methoxytetragalakturonsäure aufzufassen sein. Die von ihm aufgefundene Galakturonsäure gibt auch Furfurol und kann daher einen Pentosengehalt vortäuschen. Ehrlich macht darauf aufmerksam, daß wahrscheinlich manches Glukosid, in welchem man auf Grund des Furfurol- und Schleimsäurenachweises die Gegenwart von Pentosen (Arabinose) und Galaktose annahm, vielleicht Galakturonsäure einschließe. Für einige Saponine ist diese bereits sichergestellt. Aber die Pektinstoffe enthalten doch auch sicher Arabinose, wohl in Form von Araban, nur ist dessen Menge aus obigem Grunde früher überschätzt worden.

Das Rohpektin aus dem Rübenmark (ausgelaugte Futter- und Zuckerrüben) ist nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei Substanzen, von denen die eine, in geringerer Menge auftretende ein linksdrehendes

Araban ist, das sich leicht zu rechtsdrehender l-Arabinose hydrolysieren läßt. Die Hauptmenge bezeichnet Ehrlich als das Ca-Mg-Salz der Pektinsäure, mit ca. 6 % Asche und ca. 9 % Methylalkoholgehalt. Ehrlichs Pektinsäure entspricht also im wesentlichen dem, was v. Fellenberg Pektin nennt. Diese Pektinsäure nach Ehrlich ist schwach sauer und frei von Pentosen, obwohl sie Pentosenreaktionen liefert. Sie gibt bei der Hydrolyse d-Galaktose und d-Galakturonsäure. Eine gleiche Verbindung wurde außer in Rüben auch in Orangenschalen und Aprikosen gefunden. Einen näheren Einblick in die Konstitution der Verbindung liefert die partielle Hydrolyse. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, schneller durch verdünnte organische Säuren, wie 1proz. Oxalsäure, entsteht als einheitliches Zwischenprodukt des Abbaues die d-Galaktose-Galakturonsäure, $C_{12}H_{20}O_{12}$, rechtsdrehend. Mit Natronlauge gibt Ehrlichs Pektinsäure unter Abspaltung von Galaktose- und Methylgruppen das Natriumsalz einer stärkeren Säure, die aus 4 Molekülen d-Galakturonsäure aufgebaut ist und als d-Tetragalakturonsäure, $C_{24}H_{34}O_{25}$, bezeichnet wurde. Sie ist kolloidal, vierbasisch. Keine freien Aldehydgruppen, also offenbar glukosidische Bindungen.

Galakturonsäure-haltige Pektine hat Ehrlich gefunden außerdem in Erdbeeren, Kirschen, Johannisbeeren, Äpfeln, Birnen, Kürbis, Grashalmen, Brennesseln, Disteln, Kastanienblättern, Rhabarber, Kopfsalat u. a.

Auf Grund der Ehrlichschen Beobachtungen ergänzt v. Fellenberg seine Versuchsergebnisse zum folgenden Konstitutionsbild von Pektin und Pektinsäure: Es wird im Pektin die Verkupplung von 2 Molekülen Arabinose, 1 Molekül Methylpentose, 1 Molekül Galaktose und 8 Molekülen Galakturonsäuremethylester unter Austritt von 10 Molekülen Wasser angenommen. 2 Moleküle Wasser werden als Konstitutionswasser betrachtet. Daraus ergibt sich für Pektin die Formel: $(C_5H_8O_4)_2 \cdot (C_6H_{10}O_5)_2 \cdot (C_5H_7O_4 \cdot COOCH_3)_8 \cdot 2\,H_2O$ oder $C_{62}H_{96}O_{52}(COOCH_3)_8$ oder als Bruttoformel $C_{78}H_{120}O_{68}$.[1]

„Diese Formel entspricht dem neutralen Pektin, dem Oktomethoxypektin. Davon leiten sich eine Reihe weiterer Pektine mit niedrigerem Methoxylgehalt ab, die an Stelle des Methoxyls freie Carboxylgruppen enthalten. Das vollständig entmethoxylierte Pektin ist die Pektinsäure mit 8 Carboxylgruppen. Man kann die Pektinformel auch allgemein schreiben: $C_{62}H_{96}O_{52} \cdot (COOCH_3)_n \cdot (COOH)_{8-n}$, wobei n alle Werte von 0 bis 8 annehmen kann. Für die 4 höchst methoxylierten Pektine berechnen sich folgende Methylalkoholgehalte:

1) In dieser Formel sind die Zuckergruppen als Anhydride geschrieben. Sie ist insofern fehlerhaft, als der angenommenen Methylpentose die gleiche Anhydridformel wie Galaktose gegeben wird, doch spielt dies in Anbetracht der übrigen Unsicherheiten keine Rolle.

Oktomethoxypektin . .	11,94 %	CH_3OH
Heptamethoxypektin . .	10,50 %	„
Hexamethoxypektin . .	9,07 %	„
Pentamethoxypektin . .	7,61 %	„ „

Das Ehrlichsche Pektin (von ihm Pektinsäure genannt) dürfte also dem Hexamethoxypektin entsprechen. Nach v. Fellenberg kommen derartige Pektine z. B. in den Johannisbeeren und Steckrüben vor; dagegen erwies sich ein Pektin aus Orangen, Äpfeln und Quitten als Heptamethylverbindung, ein anderes Orangenpektin war eine Pentaverbindung und daneben fanden sich neutrale Oktomethylverbindungen. Es gibt also jedenfalls viele Übergänge, da ja selbst methylfreie Verbindungen, also die eigentliche Pektinsäure, wenigstens im faulen Obst auftritt. Frisches Obst enthält neben viel Protopektin etwas Pektin und keine Pektinsäure, daher auch keinen freien Methylalkohol. Faules dagegen enthält kein Protopektin mehr, Pektinsäure und Methylalkohol reichlich, daneben noch Pektin. Je mehr Methylgruppen abgespalten werden, desto weniger viskos werden die Lösungen, desto schwerer wird aber auch das Pektin löslich. Offenbar sind die als Parapektin, Metapektin und Pektosinsäure bezeichneten Verbindungen älterer Autoren nichts anderes als solche verschieden weit entmethoxylierte Verbindungen. Wie man sieht, lassen sich also die Gruppen der Pektine eigentlich gar nicht in der Weise abgrenzen, wie man es früher tun wollte und wie wir es im Interesse des vorläufigen Überblicks dargestellt haben. Auch im Gebiete der Pektinchemie zeigte sich bei näherer Prüfung, daß alle Übergänge vorhanden, zum guten Teil auch nachweisbar sind. Es liegen auch bereits Anzeichen dafür vor, daß sich die Verschiedenheit der Präparate auch aus der Natur der am Aufbau beteiligten Komponenten ergibt. So ist die Pektinsäure, die sich vom Rübenpektin ableitet, etwas leichter löslich als jene des Fruchtpektins.

Pektinsäure. Die von v. Fellenberg beschriebene Verbindung, $C_{62}H_{96}O_{52}(COOH)_8$, entsteht im Gegensatz zur Tetragalakturonsäure Ehrlichs ohne Abspaltung von Zuckermolekülen aus dem Pektin. Sie bildet in reinem Zustand ein weißes Pulver, das in Wasser etwas löslich ist. Doch wird die Löslichkeit schon durch sehr geringe Mengen Verunreinigungen, besonders Elektrolyte, vermindert. Die Pektinsäure ist nur zum Teil kolloidal gelöst; ein Teil ist in Ionenform vorhanden und bewirkt die saure Reaktion. Als negatives Hydrosol wird Pektinsäure außer durch Metallsalze auch durch Eiweiß, nicht aber durch Gerbsäure gefällt.

Wieler[1] hatte die Ansicht vertreten, daß die Acidität der Zellmembranen durch ihre kolloidale Natur zu erklären sei, indem durch

1) Wieler, Ber. d. bot. Ges. **30**. 394 (1912).

Adsorption der basischen Anteile von Salzen Säure in Freiheit gesetzt werde. Sven Odén[1] zeigte nun, daß Suspensionen verschiedener Pflanzenprodukte, wie Buchenlaub, Tannennadeln, auf Zusatz von Ammoniak eine Steigerung der Leitfähigkeit zeigen. Daraus ist zu schließen, daß eine Salzbildung eingetreten ist, in den Suspensionen somit eine Säure vorhanden sein muß. Als solche wird die „Pektinsäure" nachgewiesen. Ebenso werden die von Kylin[2] studierten Membranstoffe der Meeresalgen als Kalksalze echter (Pektin-)Säuren angesprochen. Das Fucoidin ist das Ca-Salz der Fucoidinsäure, die aus Fucose und Pentosen aufgebaut ist, das Algin, das Ca-Salz der Alginsäure dürfte nur Pentosen enthalten[3]; die Fucinsäure, deren Ca-Salz das Fucin der Fucoideen bildet, wird als Anhydrid einer Dipentonsäure aufgefaßt: $C_{10}H_{18}O_{11}$ entsprechend $C_8H_{16}O_7\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix}$ bzw. $O\begin{matrix}\diagup C_4H_8O_3\cdot COOH \\ \diagdown C_4H_8O_3\cdot COOH\end{matrix}$.

Gummisubstanzen. Eine weder gegen die Pektinstoffe, noch gegen die Schleime gut abgrenzbare und auch manchen noch zu den Hemicellulosen zugerechneten Membranstoffen nahestehende Gruppe sind die Gummisubstanzen, von denen jetzt das Bassorin als am besten chemisch charakterisiert gelten kann. Es entspricht den Pektinstoffen soweit, daß es von manchen Autoren als ein Pektin bezeichnet wird.

Die Gummisubstanzen lassen sich etwa charakterisieren als klebrige, fadenziehende, voluminöse, durchscheinende Stoffe, die vorzugsweise aus Kohlenhydraten sich zusammensetzen, und zwar zumeist aus Arabinose und Galaktose, seltener aus Xylose, daneben aus Galakturonsäure und Methylalkohol (Tragant, Kirschgummi). Von den Schleimen sind sie zum Teil dadurch geschieden, daß letztere auch andere leicht gärfähige Zucker einzuschließen pflegen, daß die Gummi ferner wenigstens in ihrem eigentlichen Gummianteil oft löslich sind, während die Schleime vielfach stark quellen. Manche bezeichnen daher auch die unlöslichen Anteile der Gummi als Schleime. Man müßte dann auch das Bassorin zu den Schleimen zählen. Die Gummi enthalten oft Reste des Zellinhalts eingeschlossen. Mitunter wird der unlösliche Teil als Bassorin, der lösliche als Arabin bezeichnet, doch ist es besser, den Namen Bassorin einzig dem unlöslichen Anteil des Tragants zu reservieren, den Namen Arabin dem arabischen Gummi. Nach den neueren Forschungen, besonders über die verwandten Pektine, scheinen Galakto-Arabane bzw. deren Galakturonide in der Hauptsache aufzutreten. Die typischen Vertreter der Gummisubstanzen sind somit wohl nicht Gemische von Arabanen, Galaktanen

1) Sven Odén, Ber. d. bot. Ges. **34**. 648 (1916). — Int. Zeitschr. f. Biolog. **3**. 71. 83 (1917).

2) H. Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chem. **94**. 337 (1915).

3) Hoagland und Lieb (Journ. Biol. Chem. **23**. 287, 1915) geben der Alginsäure die Formel $O_{21}H_{27}O_{20}$.

usw., wie man es für die Hemicellulosen meist annimmt. Ähnlich wie die Pektinstoffe dürften die Gummisubstanzen teils Ester, teils Salze der Gummisäuren mit K, Ca und Mg darstellen. Sie sind meist linksdrehend, löslich in Alkalien (wahrscheinlich unter Verseifung s. Tragant), unlöslich bereits in 50proz. Alkohol.

Die Gummisubstanzen sind Umwandlungsprodukte der Zellwand, entstehen teils in einem physiologischen Vorgang, hauptsächlich aber und besonders reichlich nach Verwundungen, namentlich in älteren Geweben (Gummose).

Treten die Gummisubstanzen zusammen mit Harzen aus, so entstehen die sogenannten Gummiharze, wie sie besonders bei Umbelliferen und Burseraceen gefunden werden. Die Gummisubstanzen sollen bei diesen mitunter auch andere Hexosen enthalten (Glukose beim Myrrhengummi, Mannose bei Ammoniacum), was noch zu bestätigen wäre

Bassorin, auch Tragant genannt, von Astragalusarten stammend; doch verstehen manche Autoren darunter nur den unlöslichen Teil des Tragants Löslich in Alkalien, fällt auf Säurezusatz nicht wieder aus, da eine Verseifung unter Abspaltung von Methylalkohol eintritt.[1] Die entstandene Bassorinsäure verhält sich also umgekehrt wie die aus dem löslichen Pektin entstehende unlösliche Pektinsäure. Das lösliche Gummi des Tragants enthält kein Methoxyl. Die leicht lösliche Bassorinsäure ist eine schwache Säure mit sehr schwach saurem Geschmack. Sie wird durch manche Elektrolyte gallertartig gefällt. Sie ist weniger elektrolytempfindlich wie Pektinsäure, was wahrscheinlich mit einem geringeren Gehalt an Carboxylgruppen zusammenhängt. Der lösliche Anteil des Tragants dürfte nicht mit Arabin identisch sein. Der Tragant enthält meist Stärke, Cellulose und Asche als Verunreinigungen. Die reine Bassorinsäure entspricht dem sogenannten Oxybassorin von Hilger und Dreyfus (1900), das diese fälschlich für ein Oxydationsprodukt des Bassorins hielten. Die Formel des Bassorins ist nach v. Fellenberg $C_{22}H_{40}O_{20}$, doch dürfte diese besser für die Bassorinsäure stimmen. Bassorin selbst wäre dann $C_{23}H_{42}O_{20}$. Der Methylalkohol beträgt ca. 5 % und stimmt auf 1 Mol. CH_3OH für diese Formel, die vielleicht zu vervielfachen ist. Noch besser würde sich mit den Ergebnissen der Hydrolyse in Einklang bringen lassen die Formel, die Hilger und Dreyfus ihrem Oxybassorin (Bassorinsäure) gaben: $C_{22}H_{40}O_{21}$. Bei Annahme von Konstitutionswasser leistet sie den gefundenen Hydrolyseprodukten Genüge: Arabinose, Xylose, Fukose und Galakturonsäuremethylester. Daß es sich um einen Ester handelt, dürfte kaum fraglich sein. Immerhin erfolgt die Verseifung etwas schwieriger als beim Pektin.

1) Th. v. Fellenberg, Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters., Schweiz. Gesundheitsamt 5. 256 (1914). — Biochem. Zeitschr. 85. 158 (1918).

Das technisch wichtigste Gummi ist das Gummi arabicum, Arabin, von Acaciaarten stammend. Es wird als das Kalksalz der Arabinsäure betrachtet. Es ist in Wasser kolloidal löslich. Je nach seiner Stammpflanze kann es rechts- oder linksdrehend sein. Die Hydrolyse liefert ebenfalls je nach der Abkunft wechselnde Mengen von Arabinose und Galaktose. Von O'Sullivan sind in langjährigen Arbeiten (1884 bis 1901) saure Hydrolysenprodukte gewonnen worden, aus Gummi arabicum die Säure $C_{23}H_{38}O_{22}$ und ähnliche Säuren, die sich um die Differenz von $C_6H_{10}O_5$ von dieser unterscheiden. Aus dem verwandten Gedda-Gummi wurde die Geddasäure, $C_{23}H_{38}O_{22}$, isoliert. Wahrscheinlich wird die weitere Forschung ähnliche Verhältnisse wie beim Bassorin aufdecken. Es scheint aber, daß auch die Pentosen in Form von Kohlenhydratsäuren in diesen Gummisubstanzen auftreten können, wenigstens haben Böddener und Tollens (1910) angegeben, bei der Hydrolyse des Arabans der Rübenschnitzel neben der Arabinsäure eine l-Arabonsäure aufgefunden zu haben.

Als Cerasin oder Kirschgummi werden die Gummi von Kirsch-, Pflaumen-, Mandel-, Aprikosenbäumen bezeichnet. Sie sind in Wasser nur teilweise löslich, dürften dem Tragant konstitutiv nahestehen, da bei der Hydrolyse Arabinose, Galaktose und Galakturonsäure gefunden wurde. Der Nachweis der Xylose im Tragant steht insofern nicht vereinzelt da, als Winterstein diese Pentose auch im Chagualgummi neben inaktiver Galaktose fand.

Die vielen anderen gummiartigen Pflanzenprodukte sind noch weniger bekannt.

Pflanzenschleime. Membranschleime. Koryzomembranine nach Tschirch.

Die sogenannten Schleime, die ihren Namen von einer ganz äußerlichen Eigenschaft erhalten haben, bilden weder in chemischer noch in physiologischer Hinsicht eine Einheit. Man unterscheidet je nach der Art der Bildung und des Vorkommens verschiedene Schleime: Membran- und Inhaltsschleime, Schleime höherer Pflanzen, Flechtenschleime oder -gallerten, Algen- und Bakterienschleime. In chemischer Hinsicht hat man verschiedene Einteilungen versucht, die alle mangels besserer Einsicht in die aufbauenden Komponenten noch zu wenig sicher sind. Physikalisch ähnlich, aber chemisch völlig different sind die sogenannten Mucine, das sind glukosaminhaltige Proteine, die allerdings gemischt mit Kohlenhydratschleimen in gewissen Bakterienschleimen auftreten und die auch bei höheren Pflanzen nicht ganz fehlen (s. d.).

Auch hinsichtlich der Charakterisierung nach physikalischen Eigenschaften ist wenig Allgemeingültiges zu sagen. Eigentlich ist nur die schleimige Beschaffenheit allen eigen. Es sind quellbare Umwandlungs-

produkte der Membran, die teils als fadenziehend, teils als nichtfadenziehend beschrieben werden, daher auch so nicht von den Gummisubstanzen gut unterscheidbar. Von den Pektinstoffen sollen sie sich durch die fehlende Gelatinierbarkeit unterscheiden, doch ist diese z. B. bei den Algenschleimen, wie der „Gelose“ des Agar-Agar, sogar in sehr ausgesprochenem Maße vorhanden. Die Algenschleime sind wenigstens zum Teil besser den Pektinstoffen zuzuzählen (s. d.).

Daß die Pflanzenschleime den früher genannten zusammengesetzten Membrankohlenhydraten auch konstitutiv sehr nahestehen, ist aus der Ähnlichkeit der Hydrolysenprodukte zu ersehen. Auch bei Schleimen hat F. Ehrlich Galakturonsäure nachgewiesen. Die auch hier sehr oft angegebene Galaktose ist also mindestens zum Teil auf Schleimsäurebildung infolge Gegenwart dieser Säure zu beziehen. Außerdem findet man meist Arabinose. Als echte Schleime bezeichnet man mit Tschirch (1889) jene, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern und mit Chlorzinkjod gelbe bis braune Färbungen geben. Als Celluloseschleime dagegen jene, die eine der Cellulose ähnliche Violettfärbung mit dem Jodreagens geben und deren Oxydation nur Oxalsäure liefert. Mit den echten Schleimen im wesentlichen übereinstimmend sind die Pektinschleime von Mangin (1894). Sie werden als optisch inaktiv beschrieben. Echte Schleime liefern z. B. Linum (Leinsamenschleim), Plantago Psyllium (Flohsamenschleim), Trigonella, Carraghen, Althaea.

Bei den Schleimen findet man häufiger als bei den beiden vorhergenannten Membrankohlenhydraten auch andere Zucker, Glukose, Fruktose, Mannose, Xylose und Methylpentosen, wobei allerdings dahingestellt bleibe, ob diese Komponenten immer dem eigentlichen Schleim angehören. Da man den Schleim schwer von seinen Begleitern trennen kann, ist die Definierung der eigentlichen Schleimsubstanz schwierig. Da die Verschleimung der Zellmembran ein allmählich sich vollziehender Vorgang ist, findet man Übergangsstufen. Man kann bei einigen Schleimen hydratisierte Cellulose abscheiden und die oben erwähnte Jodreaktion bezieht sich vielleicht auch auf solche Reste noch unvollkommen umgewandelter Membran.

Einer der noch am besten untersuchten Schleime ist jener der Leinsamen. Er läßt sich leicht trocknen und bildet dann eine weiße, in Wasser leicht (kolloidal) lösliche Substanz von schwach saurer Reaktion. Die Lösung läßt sich wie die einiger anderer Schleime durch Ammoniumsulfat aussalzen. Die Hydrolyse liefert schleimsäuregebende Verbindungen, darunter eine saure, wohl Galakturonsäure, ferner Glukose, Arabinose und Xylose.

Flechtengallerten. Lichenin, Flechtenstärke, Flechtengallerte, ist ein Bestandteil der mit Wasser extrahierbaren Kohlenhydrate vieler Flechten, besonders des sogenannten „isländischen Mooses“ (Cetraria

islandica), der Renntierflechte (Cladonia rangiferina) usw. Isländisches Moos mit Wasser ausgekocht liefert einen Kleister; der beim Abkühlen gallertartig ausfallende Anteil ist das Lichenin, in Lösung bleibt das Isolichenin. Ersteres ist optisch inaktiv, stark reduzierend und wird von Jod nicht gebläut; letzteres ist rechtsdrehend und gibt mit Jod Blaufärbung. Die Hydrolysenprodukte sind nicht mit Sicherheit ermittelt. Außer Glukose, die von verschiedener Seite angegeben wurde, soll auch Galaktose (Escombe 1897) auftreten. Lichenin bildet 70%, Isolichenin 11% der Trockensubstanz von Cetraria.

Vom Lichenin verschieden sind das Everniin von Evernia prunastri und das Usnein von Usnea barbata. Sie sind in heißem Wasser löslich und rechtsdrehend. Die Hydrolyse liefert Glukose, daneben wahrscheinlich auch Galaktose. Die Flechten enthalten außerdem in Wasser unlösliche Hemicellulosen, die bei der Hydrolyse Mannose und Galaktose liefern. Bei den Lichenin führenden Flechten entsteht außerdem reichlich Glukose.

Algenschleime. Laminarin s. S. 324, Algin usw. s. S. 356, Agar-Agar s. S. 343. Der ebenfalls von Florideen stammende Carraghenschleim gibt bei der Hydrolyse Galaktose, Glukose, Fruktose und Xylose.

Bakterienschleime. Auch diese sind wahrscheinlich alle Umwandlungsprodukte der Membran, doch werden vorläufig die bei der sogenannten schleimigen Gärung auftretenden Produkte von den in den Gallertkapseln vieler Bakterien auftretenden Schleimstoffen unterschieden. Die Zusammensetzung der Schleime ist zum Teil von der Natur des Substrats abhängig. Die Schleime sind Dextrane, Galaktane, auch Lävulane wurden gefunden; oder Gemische dieser. Von Interesse ist das von Scheibler (1874) näher untersuchte Dextran, das früher nicht selten zu Schleimbildungen in den Zuckersäften der Rübenzuckerfabriken Anlaß gab und welches ein Produkt des Pilzes Leuconostoc mesenterioides und verwandter Formen darstellt. Es dreht stark rechts, liefert Glukose. Es ist identisch mit der Viscose oder dem Gärungsgummi von Béchamp (1881).

Galaktanbildung durch Bakterien ist beobachtet von Schardinger (1902), neben Dextran und Lävulan ist sie von Emmerling (1900) für B. lactis aerogenes angegeben worden. Lävulanschleime wurden beschrieben von Laxa (1902), Beijerinck (1910), Fernbach und Schön (1912) u. a. Es handelte sich hier um verschleimende Bakterien in Rohrzuckerlösungen. Daß es sich bei diesen Prozessen, von denen noch manche weitere Beispiele bekannt sind, um Bakterienwirkungen handelt, erkannte zuerst Pasteur (1861) beim Studium der schleimigen Gärung des Weins, die nach Kramer (1889) durch den B. viscosus vini hervorgerufen wird.

Wie schon bemerkt, enthalten manche Schleime eiweißartige Verbindungen, deren kohlenhydratähnliche Komponente das Glukosamin dar-

stellt. Dies führt uns zur letzten Gruppe der Zellwandstoffe, der Glukosaminderivate, nämlich dem Chitin und einer neuerdings gefundenen, ihm verwandten Verbindung, die Lykoperdin genannt wurde.

Anhang: Chitin.

Seit langem war bekannt, daß sich die Membransubstanzen der Pilze von jenen höherer Pflanzen unterscheiden. Braconnot stellte bereits 1811 sein „Fungin" aus Pilzen dar, durch Behandeln derselben mit kochendem Wasser und verdünntem Alkali. Doch wurden sie noch öfters mit Cellulose verwechselt oder nicht genügend von dieser unterschieden, obwohl der Stickstoffgehalt (Lassaigne, Payen) auffiel, ebenso die Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak und das Ausbleiben der charakteristischen Cellulosereaktion (Blaufärbung) mit Jod und Schwefelsäure. Wegen der Ähnlichkeit mit Cellulose, die nach Behandeln mit verdünntem Alkali noch deutlicher wurde (Richter), führte de Bary 1884 den Namen „Pilzcellulose" ein. Seit dem Jahre 1893 ist dann durch eine Reihe von Arbeiten von Gilson, Winterstein, Hoppe-Seyler gezeigt worden, daß die Pilzcellulose mit dem aus dem Tierreich schon länger bekannten Chitin identisch sei oder doch im wesentlichen mit demselben übereinstimme. Nach Tanret (1897) soll in den Membranen der Pilze das Chitin mit dem als Fongose (s. S. 344) bezeichneten Kohlenhydrat verbunden sein. Gegen diese Ansicht hat sich Scholl (1908) ausgesprochen, doch ist sie neuerdings von Reuter[1] wieder in Erwägung gezogen worden.

Chitin, $(C_{32}H_{54}N_4O_{21})_x$, wurde zuerst von Odier 1823 aus Arthropoden gewonnen. Zu seiner Darstellung eignen sich besonders Hummer- oder Krebspanzer, ferner Insektenflügel. Im Pflanzenreich wurde es besonders bei höheren Pilzen angetroffen, aber auch bei Flechten und niederen Algen. Über das Vorkommen bei Bakterien sind die Meinungen geteilt. Die älteren Angaben über das Auftreten von echter Cellulose in Bakterienmembranen (Mulder 1843, Nencki 1879, Suringar 1866, Brown 1887) wurden widerlegt. Emmerling fand 1899 Chitin in den Membranen der Essigbakterien, später Iwanoff (1902) in mehreren Fällen. Diesen und einigen weiteren Befunden stehen die Angaben von van Wisselingh (1898, 1916), Aronson (1900), Grabowski (1907), Tunmann (1910) gegenüber, die Chitin mikrochemisch nicht nachzuweisen vermochten, was aber nach Viehoever[2] nur durch Benutzung zu schwacher Vergrößerungen bedingt sein dürfte. Somit ist der Chitingehalt der Bakterienmembranen zumindest sehr wahrscheinlich (s. auch bei Cellulose). Unter den Pilzen ist Chitin ungemein verbreitet und

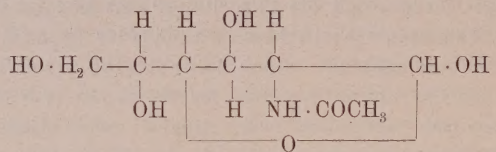
1) Reuter, Zeitschr. f. physiol. Chem. **78**. 185 (1912).
2) Viehoever, Ber. d. bot. Ges. **30**. 433 (1912).

scheint nur bei Perenosporaceen und Saprolegniaceen zu fehlen. Die chemische Struktur des Chitins ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch dürfte ziemlich sicher stehen, daß stets nur ein Chitin auftritt. Krawkow hatte verschiedene Chitine angenommen. Wester[1] hat neuerdings die Übereinstimmung von pflanzlichem und tierischem Chitin dargetan. Chitin bildet im trockenen Zustand eine weiße, spröde Masse, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. In der Wärme tritt Hydrolyse ein; Glukosamin und Essigsäure werden frei. Nach den Untersuchungen von Brach[2] enthält das Chitinmolekül gleichviel Stickstoffatome als Glukose- und Essigsäurereste, und zwar sind mindestens 4 Acetyl-Glukosaminreste vorhanden, daher sich als kleinste Formel ergibt: $C_{32}H_{54}N_4O_{21} = 4\,C_8H_{15}NO_6 - 3\,H_2O$.

Als Hydrolysengleichung ergibt sich:

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{32}H_{54}N_4O_{21}} + 7\,H_2O = \underset{\text{Glukosamin}}{4\,C_6H_{13}NO_5} + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C_2H_4O_2}$$

Über die Art, wie die einzelnen Acetyl-Glukosaminreste, denen offenbar die folgende Konstitution zukommt:

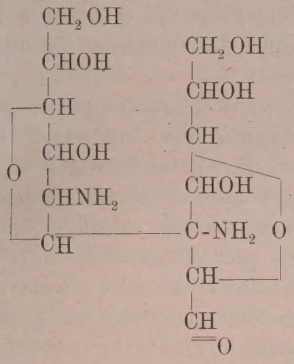


miteinander verbunden sein könnten, haben sich Kotake und Sera[3] auf Grund ihrer Arbeiten über das Lykoperdin ausgesprochen.

Lykoperdin, $C_{13}H_{24}N_2O_9$, ist eine dem Chitin verwandte Glukosaminverbindung aus Pilzen. Zuerst erhalten aus Lycoperdon gemmatum, dann aus Lycoperdon bovista (Riesenbovist) und Glaster granulosus (Erdstern). Die Verbindung wurde durch Hydrolyse des Pilzpulvers mit verdünnter Schwefelsäure in zwei Formen als α- und β-Lykoperdin erhalten. Sie gibt sowohl Polysaccharidreaktion (rotviolette Färbung mit Chlorzinkjod) als gewisse Eiweißreaktionen (Biuretreaktion, Fällung durch Alkaloidreagentien). Durch konzentrierte Mineralsäuren wird Lykoperdin unter Bildung von Glukosamin und Ameisensäure gespalten. Es ist in seinen Salzen den Chitosansalzen ähnlich, unterscheidet sich aber vom Chitosan durch die Biuretprobe und das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung. Es scheint dem Chitosan, welches als Abbauprodukt des Chitins bei der Kalischmelze entsteht, sehr nahe zu stehen. Kotake und Sera konnten übrigens auch aus dem Chitin durch Säure-

1) Wester, Arch. d. Pharm. **247**. 282 (1909).
2) Brach, Biochem. Zeitschr. **38**. 468 (1912).
3) Kotake u. Sera, Zeitschr. f. physiol. Chem. **88**. 56 (1913). — **89**. 482 (1914).

hydrolyse eine Substanz gewinnen, die die Biuretreaktion gab. Sie begründen eine Anschauung, wonach im Chitin wie im Lykoperdin die Glukosaminkomplexe direkt durch C-Atome verknüpft sein sollten. Dem Lykoperdin käme die Konstitution zu:



Eine solche Verbindung würde nicht dem entsprechen, was wir als zusammengesetzte Verbindung definiert haben. Indessen ist zu berücksichtigen, daß diese Formulierung noch recht der Bestätigung bedarf.

Glukoside.

Literatur:

E. Frankland Armstrong, Die einfachen Zuckerarten und die Glukoside. 1913.
J. J. L. van Rijn, Die Glykoside. 1900.

Unter dem Namen Glukoside pflegte man eine sehr umfangreiche Gruppe von fast nur dem Pflanzenreich angehörigen natürlichen Verbindungen zusammenzufassen, die im Gegensatz zu den spezifischen Pflanzenbasen seltener durch auffallende Eigenschaften sich auszeichnen und durch ihre oft sehr leichte Spaltbarkeit in eine oder mehrere Zuckerarten und einen oder mehrere Nichtzuckerstoffe auch der Isolierung im unveränderten Zustand größere Schwierigkeiten bereiten. Bei der stets wachsenden Zahl differenter Verbindungen, die nichts anderes gemeinsam hatten, als Zuckermoleküle einzuschließen, wurde es immer schwieriger, eine genügende Definition für den Begriff Glukosid zu finden. Seitdem man fand, daß wichtige allgemeine Zellbestandteile, wie die Nucleinsäuren und die Cerebroside, glukosidischer Art sind, insofern an ihrem Aufbau Riboside bzw. Galaktoside sich beteiligen, gewannen die Glukoside eine allgemeinere biologische Bedeutung, die sie über den Rahmen der Pflanzenchemie hinausheben.

Zuckermoleküle sind aber als Hydroxylverbindungen auch mit Säuren verbunden natürlich anzutreffen. So kennt man Ester der Phosphorsäure mit Zuckern, die bei der Gärung auftreten, Zucker im Moleküle der Phosphatide (offenbar als Galaktoside der Cerebrosidanteile), Verbindungen von Zucker mit aromatischen Säuren und Depsiden, die Glukodepside.

Wir wollen als Glukoside im engeren Sinne hier nur jene Verbindungen vereinigen, die weder Zuckerester noch Kohlenhydrate sind. Also jene

Verbindungen, die als Acetale sich hinsichtlich der Bindung der Komponenten wesentlich von den Estern unterscheiden, von den zusammengesetzten Kohlenhydraten dagegen nur hinsichtlich der Art der am Aufbau beteiligten Komponenten. Allerdings müssen wir hier auch viele Verbindungen mit einbeziehen, bei denen die Frage nach der Art der Bindung der Anteile noch ungeklärt ist. Bei den einzelnen Gruppen wird hierüber Näheres noch zu sagen sein.

Ursprünglich hatte man unter Glukosiden nur einige wenige Gruppen von Pflanzenstoffen zusammengefaßt, und hauptsächlich nur an die bei der Hydrolyse phenolartige Verbindungen liefernden Substanzen gedacht. Noch heute meint man in erster Linie diese Zuckerverbindungen von ein- und mehrwertigen Phenolen, Phenolalkoholen, -aldehyden und -carbonsäuren, von aromatischen Farbstoffen und aromatischen Nitrilen, wenn von Glukosiden die Rede ist. Diese Glukoside waren auch die ersten, die man kannte und allmählich als Glukoside, d. h. in Zucker und aromatische Komponenten spaltbare Stoffe, erkannte.

Das Daphnin z. B., in der Rinde des Seidelbasts schon 1812 von Vauquelin angegeben, wurde 1860 von Zwenger als Glukosid erkannt. Aesculin wurde 1830 von Minor in der Roßkastanienrinde aufgefunden. Im gleichen Jahre entdeckte Leroux das Salicin, dessen Glukosidnatur Piria 1839 erkannte. Hesperidin fand Lebreton 1828, das Amygdalin Robiquet und Bourtron-Chalard 1829. Die Entdeckung seiner Spaltung durch Liebig und Wöhler 1837 bildet den Ausgangspunkt auch nach anderer Richtung hin grundlegender Untersuchungen (s. S. 29). Die Entdeckung des Phlorhizins fällt ins Jahr 1835, diejenige seiner Spaltung durch Stas ins Jahr 1839. Das Apiin entdeckte Rump 1836, die Ruberythrinsäure, das Glukosid des Krappfarbstoffs, Rochleder 1851.

Gegenüber der schier unabsehbaren Menge von glukosidischen Verbindungen, die gelegentlich und meist ganz unvollkommen beschrieben, selten auch nur in Substanz gewonnen wurden, ist die Zahl der in reiner Form isolierten, analysierten und in ihren Komponenten aufgeklärten Glukosiden in den verschiedenen Gruppen doch ziemlich beschränkt. In manchen Gruppen, wie denen der purgierend wirkenden Anthrachinone, ist die Reindarstellung der Glukoside auf große Schwierigkeiten gestoßen. Bei Digitalisglukosiden hat die pharmakologische Bedeutung derselben eine recht weitgehende Trennung und Charakterisierung der einzelnen Glukoside zuwege gebracht. Sehr unvollkommen sind noch unsere Kenntnisse in der großen Gruppe der Saponine und verwandter hochmolekularer Glukoside. Dagegen sind große Fortschritte in der Aufklärung der physiologisch interessantesten, weil verbreitetsten Glukoside zu verzeichnen. Es handelt sich hier einmal um die Anthocyanfarbstoffe, dann um die erst seit wenigen Jahren systematisch erforschten Nucleoside und die Glukoside der Phytosterine.

Zur Geschichte des Begriffes Glukosid mögen die folgenden Angaben dienen: Laurent war der erste, der 1852 die bei der Hydrolyse Zucker gebenden Verbindungen unter einem gemeinschaftlichen Namen, nämlich unter dem der Glucosamide zusammenfaßte. Berthelot gewann auf künstlichem Wege Verbindungen von organischen Säuren mit Zuckern und nannte alle diese Verbindungen wie die natürlichen Zuckerverbindungen Saccharide. Von Rochleder (1854) stammt der Ausdruck Glukosegenide. Auf Grund der damals noch recht dürftigen Kenntnis dieser Verbindungen suchte Hlasiwetz (1867) die Glukoside einzuteilen und unterschied eigentliche „Glycoside", Phloroglucide, welche mit ätzenden Alkalien oder konz. Mineralsäuren Phloroglucin gaben, Phloroglycoside, die mit Säuren Glukose, dann mit Alkali Phloroglucin lieferten. Die wahre Ursache der Bildung des nur zuckerähnlich schmeckenden Phloroglucins ist dann erst allmählich erkannt worden. So wurden unter die Phloroglucide gezählt: Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure; unter die Phloroglycoside: Phlorhizin, Quercitrin, Rutin. Zu den stickstoffhaltigen Glycosiden zählte Hlasiwetz Amygdalin, Solanin, Chitin und Indican. Der Grundsatz, die Glukoside nach der Art des Nichtzuckers einzuteilen, ist der einzig berechtigte, da man sonst ganz nahe verwandte Verbindungen, die oft andere Zuckerkomponenten enthalten, voneinander trennen müßte. Am Aufbau der Glukoside beteiligt sich vor allen Zuckerarten die auch unter den zusammengesetzten Kohlenhydraten weit vorherrschende Glukose. Nicht selten findet man ferner Galaktose und Rhamnose, dann wohl auch Arabinose, seltener Fruktose, Mannose und nur vereinzelt andere Zucker wie Xylose oder die eigenartigen Zuckerarten der Herzgiftglukoside. Man spricht daher auch von Galaktosiden, Rhamnosiden usw., doch ist diese Bezeichnungsart, entgegen den Verhältnissen bei den zusammengesetzten Zuckerarten, hier wenigsagend und nur innerhalb der einzelnen, nach unterschiedlichen Aglykonen getrennten Gruppen zu gebrauchen. Man wollte auch den Ausdruck Glukoside für jene Verbindungen reservieren, die Glukose, also Traubenzucker, bei der Hydrolyse liefern, und die Gesamtheit als Glycoside zusammenfassen, da man nach E. Fischers Vorschlag (1890) alle reduzierenden Zuckerarten als Glycosen bezeichnen kann. Da sich der Ausdruck Glukosid jetzt in der Hauptsache auf die Bindungsart der Komponenten bezieht, erscheint diese Nomenklatur überholt. So zählen wir z. B. die Glukodepside der Tanninklasse, obwohl es Verbindungen sind, die bei der Hydrolyse Glukose liefern, nicht zu den Glukosiden oder Glycosiden, sondern zu den Estern und werden mit fortschreitender Erkenntnis dies wohl noch für andere Verbindungen tun müssen.[1] Bis auf weiteres

1) Andere Zuckerverbindungen werden besser der Klasse der Äther zuzuzählen sein, wie z. B. die Aloine, doch ist hier die Kenntnis zu mangelhaft, um heute schon eine besondere Klasse von zusammengesetzten Äthern aufzustellen.

nehmen wir aber für alle Zuckerverbindungen mit Nichtzuckerstoffen, über deren Bindungsverhältnis nichts Näheres bekannt ist, an, daß es sich um glukosidische Verbindungen handelt und stellen sie hier zu den Glukosiden. Die leichte Hydrolyse läßt erwarten, daß sich diese Annahme in den allermeisten Fällen auch bewahrheiten wird.

Besondere Verhältnisse zeigen sich in dieser Hinsicht bei jenen Verbindungen, bei welchen die Zuckergruppe nicht durch den Sauerstoff des Hydroxyls, sondern vermittelst Schwefel- oder Stickstoffatomen gebunden ist, doch liegt keine Ursache vor, hier diese Bindungsart von der gewöhnlichen glukosidischen streng zu scheiden. Dies dürfte selbst für die Pyrimidinnucleoside (s. d.) zutreffen.

Die Unsicherheit, die in bezug auf die Art der Bindung der Komponenten bis vor wenigen Jahren herrschte, brachte es mit sich, daß man die Glukoside bald als Ester, bald als Äther bezeichnete und dies vielfach auch heute noch tut. Zu diesem mag auch der Umstand beigetragen haben, daß man diese Ausdrücke oft nicht scharf definierte und wenigstens in der gebräuchlichen Ausdrucksweise vielfach Äther für Ester setzt. So heißt es z. B. in der Bearbeitung der Glukoside in Ladenburgs Wörterbuch (1887) von O. Jacobsen, daß die Glukoside nicht als Ester, sondern als Äther aufzufassen sind, dabei wird aber als Beispiel einfachster Glukoside der Methylderivate von Cykliten gedacht, wie Bornesit, Dambonit, und diese doch wieder als Ester bezeichnet.

Es mag also wiederholt werden, daß wir unter Glukosiden alle acetalartigen Verbindungen von Zuckerarten verstehen, speziell mit Nichtzuckerstoffen. Verbindungen vom Typus des Bornesits sind nicht Glukoside sondern Äther, noch dazu von bloß zuckerähnlichen Verbindungen und nicht wahren Zuckern. Andere Zuckerverbindungen sind sicher als Ester erkannt und erst später zu beschreiben. Eine besondere Klasse von natürlichen Äthern haben wir nicht gebildet, da solche nur von den Methylderivaten bisher genügend gut bekannt sind.

Daß die im folgenden genannten Glukoside keine gegenüber den andern Hauptklassen der zusammengesetzten Verbindungen streng zu scheidende Gruppe bilden, geht, abgesehen von den Unklarheiten hinsichtlich der Konstitution vieler dieser Verbindungen, auch daraus hervor, daß wir verschiedene Übergangsstufen finden werden. Wir hatten schon bei den zusammengesetzten Kohlenhydraten einzelne Verbindungen kennen gelernt, bei denen nicht alle Komponenten wahre Zucker waren. Wir werden hier unter den Glukosiden wieder Verbindungen antreffen, die zum Teil auch Ester sind, acylierte Hydroxylverbindungen, anderseits nicht wenige Verbindungen, die gleichzeitig zusammengesetzte Kohlenhydrate enthalten. Denn in der Mehrzahl der Fälle handelt es sich dort, wo bei der Hydrolyse mehrere Zuckerarten gefunden werden, um Verbindungen, bei welchen diese Zucker untereinander verbunden waren.

In einer nur sehr kleinen Anzahl von Fällen ist dieser zusammengesetzte Zucker aber isoliert und charakterisiert worden, da die partielle Hydrolyse meist nur so gelingt, daß eine der Zuckerarten abgespalten wird, nicht aber so, daß das Aglykon entfernt, das zusammengesetzte Kohlenhydrat als solches erhalten wird. Das klassische Beispiel bildet das Amygdalin, dessen Disaccharid, Amygdalose nicht näher bekannt ist. Di- und Trisaccharide von Glukosiden sind die schon früher beschriebenen: Methylstrophantiobiosid, Vicianose, Primverose, Rhamninose. Man hat angesichts der Leichtigkeit, mit der mitunter einzelne Zuckerkomponenten abgespalten werden können, die Vermutung geäußert, daß in der lebenden Pflanze manches Glukosid ursprünglich vielleicht in einer komplizierteren Glukosidform vorliegt.

Die Glukoside bilden jedenfalls in physikalischer, analytischer oder physiologischer Hinsicht viel weniger eine Einheit, als in strukturchemischer. Allerdings werden mitunter gemeinsame physikalische Eigenschaften angegeben. So werden die Glukoside als neutrale oder schwach saure, meist kristallisierende, selten amorphe oder harzartige Stoffe beschrieben, die optisch aktiv sind, meist linksdrehend, oft von bitterem Geschmack, mitunter von physiologischer Wirkung (Herzgifte, Abführmittel), löslich in heißem Wasser, meist auch in Alkohol, unlöslich in Äther. Diese Angaben vermögen ein beiläufiges Bild der Eigenschaften der meisten Glukoside zu geben, sie sind aber einesteils nur in dieser recht unbestimmten Form zutreffend und dann nicht nur für Glukoside, sondern auch für manche andern mehr oder weniger indifferenten Pflanzenstoffe passend. Bei solchen Verallgemeinerungen ist übrigens meist nur der oben bezeichneten Phenolglukoside von der Art des Salicins, des Arbutins, Hesperidins, der Farbstoffglukoside gedacht.

Daß bei so ungleichen Eigenschaften auch keine Einheitlichkeit hinsichtlich der Darstellungsart und analytischer Merkmale vorhanden sein kann, liegt auf der Hand. In physiologischer Hinsicht verhalten sich die Glukoside insofern ungleich, als man giftige neben unwirksamen, strenge Spezialstoffe neben ziemlich verbreiteten und schließlich allgemein verbreiteten Verbindungen findet. Dementsprechend wird man auch keine den Glukosiden gemeinsame Rolle für die Pflanzen erwarten dürfen, wie dies verschiedentlich nachzuweisen versucht wurde.

Die Einteilung der Glukoside nach der Art des Nichtzuckerstoffs oder des Aglykons ist auch dadurch gegeben, daß dieses das allein für die Verbindung Charakteristische ist. Der Zucker hat Einfluß auf die Löslichkeit, die physikalischen Eigenschaften überhaupt, ist oft die alleinige Ursache des optischen Drehungsvermögens. Mitunter ist auch die Wirkung des Glukosids mehr oder weniger von seiner Intaktheit abhängig (Herzgifte, Saponine). Sonst aber ist das Aglykon allein Träger aller bemerkenswerten Eigenschaften, wie des Geruchs, der bei der Aufspal-

tung mitunter auftritt, der Farbe, der spezifischen Farbenreaktionen, der physiologischen Grundwirkung.

Es hat sich als am zweckmäßigsten herausgestellt, die Glukoside in die folgenden drei Hauptgruppen einzuteilen:

1. Stickstofffreie Glukoside mit bekanntem Aglykon.
2. Stickstoffhaltige Glukoside.
3. Glukoside mit nicht näher bekanntem stickstofffreiem Aglykon.

Innerhalb dieser Gruppen wird eine Unterteilung vorgenommen werden vornehmlich im Sinne der Einteilung der einfachen Pflanzenstoffe im ersten Hauptabschnitt. Es wird sich dabei ergeben, daß auf diese Weise sich nicht nur eine allmähliche Komplizierung der molekularen Struktur ganz gut verfolgen und einhalten läßt, es wird so auch möglich sein, die natürlichen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Gruppen zur Anschauung zu bringen. Es ergibt sich so auch eine ungezwungene Anknüpfung sowohl an die zusammengesetzten Kohlenhydrate, wie an die auf die Glukoside folgenden Ester. Näheres siehe bei den einzelnen Untergruppen.

Stickstofffreie Glukoside mit bekanntem Aglykon.

Glukoside mit aliphatischem Aglykon. Solche sind nur wenige bekannt. Im Anschluß an die Disaccharide haben wir das Clavicepsin genannt. Ein amorphes Glukosid des Amylalkohols gaben Heyl und Hart (1915) für die Wurzel von Brauneria angustifolia an. Ein Cetylalkohol-d-glukosid dürfte nach Power und Salway (1914) in der Sarsaparillwurzel auftreten. Die eigenartigen Glukoside von Convolvulaceen, wie sie besonders im Jalapen- und Scammoniumharz gefunden werden, sind offenbar Gemische von Verbindungen von Zuckerarten mit aliphatischen Säuren und Oxysäuren. Sie sollen erst im Anhang zu den Glukosiden als Übergangstufen zu den Estern besprochen werden, da es unsicher ist, ob es sich hier um wahre Glukoside handelt und die Verbindungen als recht kompliziert zusammengesetzt erscheinen, die Art der Aglykone auch noch zu wenig bekannt ist.

Glukoside mit hydroaromatischem Aglykon. Wahrscheinlich kommen Glukoside aller vier Gruppen alicyklischer Verbindungen (s. S. 140) gelegentlich natürlich vor. Bis vor kurzem war aber keines derselben näher bekannt. Über Glukoside von Cykliten s. S. 310. Glukoside von Terpenalkoholen sind künstlich dargestellt worden. Natürlich ist bisher nur ein Glukosid des aliphatischen Terpenalkohols Geraniol in Pelargonium odorat. festgestellt worden. Dieses β-Geranylglukosid[1], $C_{16}H_{28}O_6$, konnte mittels Emulsin aus Geraniol und d-Glukose aufgebaut werden. F. 58°. Linksdrehend.

1) Bourquelot u. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. **157**. 72 (1913).

Mehrfach ist angegeben worden, daß bei der Spaltung von Glukosiden ätherisches Öl oder terpenartige Körper auftreten, so z. B. bei der Hydrolyse des Crocins, des Pikrocrocins. Daß viele Riechstoffe in Form noch nicht isolierter Glukoside zunächst auftreten, darauf deutet ihre Bildung, d. h. ihr Freiwerden bei der sogenannten Enfleurage.[1]

Sehr verbreitet sind die erst seit wenigen Jahren bekannten Glukoside der Phytosterine, die man Phytosteroline genannt hat.

Phytosteroline. Die Kenntnis dieser Verbindungen, die ursprünglich für ungesättigte mehrwertige Alkohole gehalten wurden, verdankt man Power und seinen Mitarbeitern.[2] Sie konnten auch aus den Komponenten künstlich aufgebaut werden.[3] Am verbreitetsten sind Sitosterin-d-glukoside, unter diesen wieder das Ipuranol, $C_{33}H_{56}O_6$, zuerst in Ipomea purpurea nachgewiesen, F. 290—295°, auch in der Olivenbaumrinde, in Prunus serotina, Rumex Ecklonianus, Gelsemium sempervirens u. a.

Isomere, vielleicht teilweise identische Phytosteroline sind jetzt oft nachgewiesen, so in der Wurzel von Brauneria angustifolia, in der Sumbulwurzel, in Syzygium Jambolana (Hart u. Heyl 1905, 1916), in den Blättern von Andonis vernalis (Heyl 1918), in der Sarsaparillwurzel (Power u. Salway 1914), Solanum angustifolium (Tutin u. Clewer 1914), Sennablätter (Tutin 1913). Sitosterin-d-glukoside sind ferner das Cluytianol in Cluytia similis und der Taraxumwurzel, das Trifolianol aus Trifolium pratensis, welches vom Pratol, $C_{15}H_8O_2(OH)\cdot(OCH_3)$, dem Pratensol, $C_{17}H_9O_2(OH)_3$ und dem Glukosid Trifolin, $C_{22}H_{22}O_{11}$, begleitet wird. Letzteres bildete gelbliche Nadeln, die bei der Hydrolyse in Trifolitin und Rhamnose gespalten werden.[4] Diese Begleiter des Trifolianols haben offenbar einen anderen Charakter als die Phytosteroline. Es ist hier aber zu bemerken, daß auch letztere früher, ehe man ihre Glukosidnatur erkannte, einfacher formuliert wurden. Offenbar sind alle die folgenden Verbindungen Phytosteroline; ihre Formeln dürften entsprechend zu ändern sein, wie auch das Ipuranol früher als $C_{23}H_{40}O_2(OH)_2$ formuliert wurde:

Trifolianol	$C_{21}H_{34}O_2(OH)_2$	Calabarol	$C_{23}H_{34}O_2(OH)_2$
Ipurganol	$C_{21}H_{32}O_2(OH)_2$	Grindelol	$C_{23}H_{36}O_2(OH)_2$
Citrullol	$C_{22}H_{36}O_2(OH)_2$	Anonol	$C_{23}H_{36}O_2(OH)_2$
Bryonol	$C_{22}H_{34}O_2(OH)_2$	Cucurbitol	$C_{24}H_{38}O_2(OH)_2$

Neben Sitosterin-Glukosiden bzw. Phytosterolinen der Formel $C_{33}H_{56}O_6$ sind auch Glukoside des Stigmasterins der Formel $C_{36}H_{60}O_6$ nachgewiesen worden. So in den Blüten von Anthemis nobilis (Power

1) Hesse, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**. 364 (1912).

2) Power u. Moore, Journ. Chem. Soc. **97**. 99 (1910). — **99**. 937 (1911). — Power u. Salway, ebd. **103**. 399 (1913).

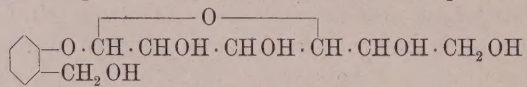
3) Salway, Journ. Chem. Soc. **103**. 1022 (1913).

4) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **97**. 231 (1910).

u. Browning 1914), bei Gloriosa superba (Clewer, Green u. Tutin 1915), bei Clematis vitalba (Tutin u. Clewer 1914).

Glukoside mit aromatischem Aglykon. Hierher gehören die typischen Phenol- und Oxyphenolglukoside.

Phenolderivate (Salicylglukoside). Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, entdeckt 1830 von Leroux; ist verbreitet in Rinden, Blättern und Blütenknospen von Salix- und Populusarten; in den Blüten von Spiraea ulmaria. Es



wird von Emulsin und Salicylase, nicht aber von Invertin zu d-Glukose und Salicylalkohol (Saligenin) abgebaut. Weiße Nadeln oder Prismen. F. 201°. Linksdrehend. In kaltem Wasser wenig löslich. Bitter.

Nach Jacoby (1890) soll Salix cinerea neben Salicin ein ähnliches Glukosid Salicinerein $C_{15}H_{20}O_7$ von unerforschtem Aglykon (Salicineretin) enthalten.

Populin, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$, Benzoylsalicin; in der Rinde, Blättern und Knospen der Pappeln, auch in Salixarten wie S. purpurea, begleitet das Salicin. Feine weiße Nadeln. F. 180°. Sehr schwer in Wasser, schwer in Alkohol löslich; schmeckt süß; linksdrehend.

Spiraein, $C_{13}H_{16}O_7$, in Spiraeaarten, amorph; wird in Glukose und Salicylaldehyd gespalten; nicht identisch mit dem durch Oxydation von Salicin darstellbaren Glukosid des Salicylaldehyds, dem sogenannten Helicin.

Salinigrin, $C_{13}H_{16}O_7$, in der Rinde von Salix discolor. Kristallisiert, F. 195°. Linksdrehend. Hydrolysenprodukte: Glukose und m-Oxybenzaldehyd. Versuch zur künstlichen Nachbildung siehe Bargellini und de Fazi (1915).

Gaultherin (Betulin[1]), $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$, verbreitetes Glukosid, wird bei der Hydrolyse mit Säuren oder durch die Gaultherase in Glukose und Salicylsäuremethylester („Wintergrünöl") gespalten. Wahrscheinlich kommt auch das Salicylsäureglukosid natürlich vor. Gaultherin tritt auf in Betula lenta, in Gaultheriaarten (G. procumbens), in Spiraeaarten, in Polygala- und Erythroxylonarten, in Keimlingen der Rotbuche; vielleicht noch viel verbreiteter, entsprechend dem Vorkommen der Salicylsäure und ihres Methylesters. Farblose, bittere Nadeln; leicht in Wasser löslich, linksdrehend.

Dioxybenzolderivate. Vom Hydrochinon leiten sich ab das Arbutin und Methylarbutin. Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$, 1852 von Kawalier in Bärentraubenblättern (Arctostaphylos uva ursi oder Arbutus uva ursi) entdeckt; in vielen Ericaceen und Pirolaceen ist es nachgewiesen, auch in verschiedenen Birnarten, bei Proteaceen wie Grevillea robusta, Hakea suaveolens, Bankia integrifolia.[2] Die Blätter der letzteren

1) Der Name Betulin ist besser für den Betulakampher zu reservieren.

2) Bourquelot u. Fichtenholz, Compt. rend. de l'Acad. **154**. 1106 (1912).

sind arm an diesem Glukosid, während Bärentraubenblätter bis über 9% davon enthalten können, allerdings im Gemisch mit Methylarbutin, welches meist das Arbutin begleitet. Frei von Methylarbutin sind Grevilleablätter. Arbutin bildet glänzende bittere Nadeln; linksdrehend; F. 163° (wasserhaltig), erstarrt wieder und schmilzt dann bei 200°. Hydrolyse mit Säuren oder Emulsin, auch manchen anderen Enzymen, liefert Glukose und Hydrochinon.

Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O$, wird zu Glukose und Hydrochinonmethyläther hydrolysiert. Seidenglänzende Nadeln, F. 158—160° und 175°. Linksdrehend, bitter.

Als Brenzcatechinderivate erwiesen sich die Glukoside Gein, Coniferin, Glucovanillin, Androsin.

Gein, $C_{16}H_{22}O_7$, in Geum urbanum, wird in Glukose und Eugenol gespalten.

Coniferin (Abietin, Laricin), $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, im Cambialsaft der Coniferen (Hartig 1861), nach Grafe (1904) in der Holzsubstanz allgemein verbreitet. Muttersubstanz des Vanillins; auch im Spargel, der Schwarzwurzel, im Eichenkork angegeben. Atlasglänzende Nadeln, F. 185°; linksdrehend. Hydrolyse: d-Glukose und Coniferylalkohol.

Glucovanillin, $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O$, durch Oxydation von Coniferin oder synthetisch aus Glukose und Vanillin darstellbar; bisher selten nachgewiesen, dürfte aber neben Vanillin (s. d.) meist auftreten. Feine Nadeln, F. 192°; linksdrehend. Neuerdings ist Vanillin in Kartoffeln, in bläulichen Blüten derselben, gefunden worden.[1]

Androsin[2], $C_{15}H_{20}O_8 + 2H_2O$, im Rhizom von Apocynum androsaemifolium; Nadeln. F. 218—220°. Wird in Glukose und Acetovanillon gespalten. Ein einfacheres Benzophenonderivat ist das Picein, $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$, in jungen Trieben von Pinus Picea; seidenglänzende Nadeln, F. 194°; linksdrehend. Wird zu Piceol und Glukose hydrolysiert.[3]

Die in den unterirdischen Teilen von Primula officinalis, wahrscheinlich auch in anderen Primeln auftretenden isomeren Glukoside Primverin, $C_{20}H_{28}O_{13}$, und Primulaverin, $C_{20}H_{28}O_{12} + 2H_2O$, liefern bei der Hydrolyse Primverose und Methylester von Dioxybenzoesäuremethyläthern. Primverin, wasserfreie Kristalle, F. 206°, linksdrehend, liefert β-Methoxyresorcylsäuremethylester, Primulaverin, noch nicht rein erhalten, liefert m-Methoxysalicylsäuremethylester.[4]

(Oxy-)Cumaringlukoside. Hierher sind zu zählen das Skimmin, gleich dem Primverin ein Abkömmling eines vom Resorcin abgeleiteten Glukosids. Das Aesculin und Daphnin sind als Dioxycumaringlukoside

1) E. O. v. Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 905 (1919).
2) Moore, Journ. Chem. Soc. **95**. 734 (1909).
3) Synthese siehe Mauthner, Journ. prakt. Chem. (2) **88**. 764 (1913).
4) Goris, Mascré u. Vischniac, Bull. d. Scienc. Pharmac. **19**. 577 (1912).

Abkömmlinge von Trioxybenzolen. Ein Methyläther des Aesculins ist das Fabianaglukotannoid (Scopolin). Das Fraxin ist als Trioxycumarinderivat gleich dem Daphnin ein Abkömmling des Pyrogallols.

Skimmin, $C_{15}H_{16}O_8 + H_2O$, in Skimmia japonica, ist das Glukosid des verbreiteten Umbelliferons (Skimmetin). Lange Nadeln. F. 210°. Diesem isomer ist das erste synthetisch dargestellte Glukosid der Cumarinreihe, das Gluco-m-oxycumarin (Mauthner 1915).

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, in der Roßkastanienrinde, bei Hymenodictum excelsum. Andere Fundorte sind zweifelhaft. Hydrolyse: Aesculetin und Glukose. Kristallisiert in glänzenden feinen Nadeln. F. 205°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Daphnin, $C_{15}H_{16}O_9$, in der Rinde des Seidelbasts (Daphne mezereum) und jener von D. alpina. Ein ähnliches Glukosid im Kraut der italienischen Kolbenhirse (Panicum italicum). Hydrolyse: Daphnetin und Glukose. Farblose Prismen.

Das Glukosid von Fabiana imbricata, Fabianaglukosid, auch Fabianagerbstoff oder Fabianaglukotannoid genannt, $C_{16}H_{18}O_9$, liefert bei der Hydrolyse Aesculetin-5-Methyläther und einen Zucker. Es wird als hellgelbes Pulver beschrieben, dürfte aber mit Scopolin, einem in weißen Nadeln, F. 218°, kristallisierenden Glukosid aus Scopoliaarten identisch sein, da die Hydrolysenprodukte beider übereinstimmen.

Fraxin, $C_{16}H_{18}O_{10}$, in der Eschenrinde (Salm-Horstmar 1857), nachgewiesen in der Rinde verschiedener Fraxinusarten, der Roßkastanie, von Aesculus pavia („Pavin"), neuerdings auch bei Diervillaarten (Charaux 1911). Farblose Nadeln, schwer in kaltem Wasser löslich. Wird zu Fraxetin und Glukose hydrolysiert.

Pyrogallol- und Phloroglucinglukoside. Den oben bereits erwähnten Pyrogallolderivaten unter den Oxycumaringlukosiden schließen sich an das Glucogallin und das Tetrarin, mit ebenfalls (wie Fabianaglukosid) gerbstoffähnlichen Eigenschaften, ferner das Syringin. Zu den vom Phloroglucin abgeleiteten Glukosiden sind zu zählen: Glycyphyllin, Phlorhizin, Naringin und Hesperidin. Diese vier Glukoside sind Chalkonabkömmlinge (s. S. 192). Einfachere Chalkonglukoside sind synthetisch durch Kondensation von Glukosiden der Reihe der aromatischen Oxyaldehyde mit aromatischen Oxyketonen erhalten worden (Bargellini 1914). Gleichzeitig vom Pyrogallol und Phloroglucin leitet sich ab das Iridin. Die erstgenannten Verbindungen Glucogallin und Tetrarin werden erst bei den Estern und zwar bei den Glucodepsiden einzureihen sein, da kürzlich sichergestellt wurde, daß es sich wenigstens beim Glucogallin nicht um ein Glukosid der Gallussäure, sondern einen Galloylester der Glukose handelt.

Syringin (Ligustrin, $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O$, Syringenin-d-glukose, in der Rinde und den Blättern von Flieder und Liguster, in verschiedenen

Jasminiumarten, in Robinia pseudacacia. Nadeln, F. 191°. Linksdrehend. Die von Power (1901) in Robinia pseudacacia gefundene Syringasäure, $C_9H_{10}O_5$, 3,5-Dimethyläther der Gallussäure, dürfte dort in Form eines Glukosids auftreten, als Glucosyringasäure, eine Verbindung, die von Mauthner (1910) und von E. Fischer u. M. Bergmann (1918) (β-Glukosidosyringasäure) künstlich nachgebildet wurde.

Glycyphyllin, $C_{21}H_{24}O_9 + 3H_2O$ (aus Äther) $+ 4^1/_2 H_2O$ (aus Wasser), in Stengeln und Blättern von Smilax glycyphylla. Prismen. Hydrolyse liefert Phloretin und Rhamnose.

Phlorhizin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$, entdeckt 1835 in der Wurzelrinde des Birnbaums von de Koninck und Stas. In der Rinde vieler Obstbäume (Apfel, Kirsche, Pflaume), auch in den Knospen und Blättern (Apfel, Birne). Weiße, seidenglänzende Nadeln, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. F. 108° (wasserhaltig), erstarrt wieder und schmilzt dann bei 170—171°, linksdrehend; ruft eingenommen Diabetes hervor. Die Hydrolyse liefert Phloretin und Glukose.

Naringin (Aurantiin, Isohesperidin) soll die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$ besitzen, womit sich das Verhalten bei der Hydrolyse nicht in Einklang bringen läßt, denn diese liefert neben Naringenin Glukose und Rhamnose.[1] In den Blüten von Citrus decumana. Kleine gelbe Prismen, F. 171°, linksdrehend.

Hesperidin (Diosmin, Barosmin), die Zusammensetzung wird als $C_{50}H_{60}O_{27}$ angegeben, dürfte sich aber zu $C_{28}H_{34}O_{15}$ abkürzen lassen, womit die Ergebnisse der Hydrolyse übereinstimmen würden, da Hesperidin bei dieser neben Hesperetin, Glukose und Rhamnose liefert.[2] Hesperidin ist zuerst in Citrusfrüchten von Lebreton 1828 aufgefunden worden. In sehr vielen Citrusarten tritt es auf. Unreife Orangen enthalten nach Hilger 5—8%. Es fehlt nach Pfeffer in Citrus decumana und C. Bigaradia. Nach mikrochemischen Befunden soll es sehr verbreitet sein. Borodin gab unter 3000 untersuchten Pflanzen 150 als hesperidinhaltig an. Durch makrochemische Untersuchung (Isolierung) sind bestätigt das Vorkommen im Schierling (Conium maculatum) (Modrakowski 1905) und bei Hyssopus officinalis.[2] Letzterer enthält 6,9% Hesperidin in den Keimblättern, 5—6% in Laubblättern. Nachgewiesen ist das Vorkommen somit in Rutaceen, Umbelliferen, Labiaten, ferner ist es wahrscheinlich bei Scrophulariaceen, Tiliaceen, wohl auch bei Lobeliaceen, Valerianaceen, Lythrarieen, Compositen, Papillionaceen, doch kann es sich in manchen Fällen auch um ähnliche Verbindungen handeln wie z. B. Naringin. Tunmann schlug vor (1909), alle nicht näher untersuchten Verbindungen, die ähnliche Reaktionen wie Hesperidin

1) Die Zusammensetzung des Naringins dürfte $C_{27}H_{32}O_{14}$ sein.
2) Tunmann, Pharmaz. Centralh. **56**. 135 (1915).

geben, zu einer analytischen Gruppe (Hesperidingruppe) zusammenzufassen. Hesperidin bildet feine, farb- und geschmacklose Nadeln, die sich selbst in heißem Wasser ungemein schwer (1 : 5000) lösen. F. 270°.

Ein dem Hesperidin ähnliches Glukosid ist das Aurantiamarin aus Orangenschalen (Tanret 1886).

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, Irigenin-d-Glukose, in den Wurzelknollen von Iris florentina. Farblose feine Nadeln. F. 208°.

Farbstoffglukoside.

Literatur:

H. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. I. Teil 1900. — II. Teil 1909.

Unter den in den verschiedenen Gruppen beschriebenen Pflanzenstoffen haben wir mehrfach Reihen von Farbstoffen angetroffen, unter denen eine beträchtliche Anzahl vorwiegend oder ausschließlich an Zuckerarten gebunden natürlich auftritt. Sie gehören in der Großzahl den heterocyklischen Verbindungen an. Der Zusammenhang mit den bereits besprochenen Glukosiden und den später folgenden ergibt sich in der Weise, daß wir zunächst in den Anthrachinonglukosiden weitere Vertreter von Glukosiden mit wohlbekannten aromatischen Aglykonen antreffen, sodann in denen der Pyrongruppe, den Anthoxantinen und den Anthocyaninen solche, die den verbreiteten Glukosiden der Cumaringruppe (α-Benzopyrongruppe) sich anschließen und diese hinsichtlich ihrer Verbreitung noch weit übertreffen.

Den Übergang zu den beiden folgendeu Hauptgruppen vermitteln einerseits das Indican als stickstoffhaltiges Glukosid der Vorstufe des wichtigsten technischen Farbstoffs (Indoxyl, Indigo), anderseits einige Vertreter komplizierterer Farbstoffglukoside, deren Aglykon noch wenig erforscht ist.

Anthrachinonglukoside. Glukoside des Krapps und der abführend wirkenden Drogen.

Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, entdeckt von Rochleder 1851, auch in der Chay-Wurzel enthalten, zerfällt bei der Hydrolyse in Alizarin und 2 Mol. Glukose, die in Form einer Biose an einem der Alizarinhydroxyle gebunden sein dürften. Gelbe, seidenglänzende Prismen. F. 268°.

Rubiadinglukosid, $C_{21}H_{20}O_9$, hellgelbe Nadeln. F. 270°; Hydrolyse liefert Rubiadin und Traubenzucker.

Die Purpuroxanthincarbonsäure, wahrscheinlich die dem Rubiadin entsprechende Carbonsäure, kommt als Traubenzuckerglukosid Munjistin im ostindischen Krapp (Rubia munjista) und in R. sikkimensis vor.

Das Emodin der Faulbaumrinde, der Rheum- und Rumexarten (Frangulaemodin), ebenso wie sein Methyläther kommen in Form von Glukosiden in der Pflanze vor, doch sind diese Emodinglukoside der letztgenannten Pflanzenarten meist noch nicht rein erhalten worden. Bisher sind näher bekannt das Frangulin, das Polygonin und Rheochrysin.

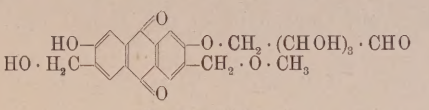
Über die sehr widerspruchsvollen Angaben bezüglich der abführend wirkenden Anthrachinonglukoside von Rhabarber, Senna, Cascara sagrada, Frangula usw. s. auch G. Cohn.[1]

Frangulin, $C_{21}H_{20}O_9 + H_2O$, das Glukosid der Faulbaumrinde, bildet gelbe, glänzende Nadeln, F. 226°, die bei der Hydrolyse in Emodin und Rhamnose zerfallen. Rhamnoxanthin[2] aus Rhamnus cathartica ist mit Frangulin identisch.

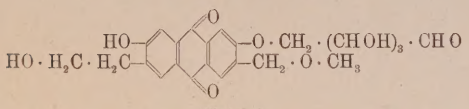
Polygonin, $C_{21}H_{20}O_{10}$, aus Polygonum cuspidatum wird zu Emodin und einer Hexose hydrolysiert; gelbe Nadeln. F. 203°.

Rheochrysin, $C_{22}H_{12}O_{10}$, im chinesischen Rhabarber; gelbe kleine Nadeln, F. 204°, wird aufgespalten zu Emodinmethyläther (Rheochrysidin) und Traubenzucker. Die Chrysophansäure kommt im chinesischen Rhabarber, wahrscheinlich auch in anderen Rhabarberarten als Glukosid vor, Chrysophaniin, $C_{21}H_{20}O_9$ (Gilson 1905), Chrysophan (Kubli und Draggendorf 1885).

Aloine[3] sind die wirksamen (abführenden) Bestandteile der Aloe, dem seit uralten Zeiten verwendeten eingedickten Saft aus Aloearten. Die südafrikanische (Natal-) Aloe enthält die beiden homologen Nataloin und Homonataloin, die westindische (Barbados- und Curaçao-) Aloe, die isomeren Barbaloin und Isobarbaloin, $C_{20}H_{18}O_9$. Die Verbindungen sind Pentoside. Die beiden letztgenannten leiten sich vom Aloe-Emodin ab. Neuerdings sind besonders Nataloin, $C_{23}H_{24}O_{10}$, und Homonataloin, $C_{22}H_{22}O_{10}$, durch Léger näher bekannt geworden, während die Kenntnis der Aloine bisher eine recht dürftige war. Nach der Konstitutionsformel, die Léger diesen Verbindungen gibt, handelt es sich um keine wahren Glukoside, insofern die Pentose (d-Arabinose) ätherartig an einem der phenolischen Hydroxyle gebunden angenommen wird. Die Aloine wirken entsprechend diesen freien Zuckeraldehydgruppen noch reduzierend.



Homonataloin



Nataloin

1) G. Cohn, Pharm. Zentralhalle. **1913**. S. 495.

2) Krassowski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 188 (1913).

3) Léger, Ann. Chim. (9) **6**. 318 (1916). — **8**. 265 (1917). — Siehe ferner über die Oxydationsprodukte von Aloin E. Seel, Arch. d. Pharm. **257**. 212, 229, 254 (1919).

Pyrongruppe. Anthoxantine.

Flavonglukoside. Toringin[1], $C_{21}H_{20}O_9$, in der Rinde von Pirus toringa. Die Hydrolyse liefert Chrysin und eine Hexose, wahrscheinlich Glukose.

Apiin, $C_{26}H_{28}O_{14}$, im Petersilienkraut (Apium petroselinum). Weiße Nadeln. F. 228°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Linksdrehend. Hydrolysenprodukte: Apigenin, Glukose, Apiose.

Das Apiin wird begleitet von seinem Oxymethyläther, dem Methyläther eines Apioseglukoseluteolins.

Lotusin, das Glukosid von Lotus arabicus, ist gleichzeitig Flavonfarbstoff- und Blausäureglukosid (s. d.).

Prunitrin[2], $C_{22}H_{24}O_{11} \cdot H_2O$, in der Rinde einer Prunusart. Bildet feine Nadeln. Wird zu Prunetin und Glukose hydrolysiert.

Da das Prunetin kein Farbstoff ist, so gehört das Glukosid streng genommen nicht in diese Gruppe. Nach Finnemore soll das Prunetin aber ein dem Apigeninmethyläther isomeres Flavon sein.

Flavonolglukoside. Glukoside des Kämpferols: Kämpferitrin, Robinin.

Kämpferitrin, $C_{27}H_{30}O_{14}$, kann zu Kämpferol und 2 Mol. Rhamnose hydrolysiert werden. Im Indigo (Indigogelb). Farblose Nadeln mit $3^1/_2$ Mol. Kristallwasser.

Robinin, $C_{33}H_{40}O_{19}$, in den Blättern der falschen Akazie (Robinia pseudacacia), liefert bei der Spaltung außer Kämpferol und 2 Mol. Rhamnose noch 1 Mol. Galaktose. Nadeln. F. 197°.

Glukoside des Quercetins: Quercitrin, Quercimeritrin, Isoquercitrin, Rutin und Globulariacitrin.

Quercitrin, $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot H_2O$, in der Quercitronrinde von Quercus tinctoria, Q. digitata und Q. trifida, im Tee, der Roßkastanie, Hopfen. Die Hydrolyse liefert Quercetin und Rhamnose. Hellgelbe glänzende Nadeln. Identisch mit Quercitrin ist das Thujin von Thuja occidentalis (Perkin 1914).

Rutin (Sophorin, Myrticolorin, Violaquercitrin, Osyritrin), $C_{27}H_{30}O_{16}$; recht verbreitet. In der Gartenraute (Ruta graveolens), Sophora japonica, Kappern (Blütenknospen von Capparis spinosa), Viola tricolor, Tephrosia purpurea u. a. Die Hydrolyse liefert außer Quercetin Rhamnose und eine Hexose. Nach Willstätter und Zollinger[3] stehen aber diese beiden Zuckerarten im Rutin nicht im einfachsten Verhältnis zueinander. Diese Erscheinung bedarf noch weiterer Aufklärung. Rutin kristallisiert mit 2 Mol. H_2O in hellgelben glänzenden Nadeln.

---

1) Hirose, Ber. pharm. Ges. Japan **1909**. 1.
2) Finnemore, Pharmac. Journ. (4) **31**. 604 (1910).
3) Willstätter u. Zollinger, Annal. d. Chem. **412**. 166 (1916).

Globulariacitrin, $C_{27}H_{30}O_{16}$, in den Blättern von Globularia Alypum (Tiemann 1903), liefert bei der Hydrolyse Quercetin, Rhamnose und Glukose. Gelbe Nadeln. F. 182—190°.

Quercimeritrin, $C_{21}H_{20}O_{12}$, d-Glukose-Quercetin, in den Baumwollblüten, daselbst auch das isomere Isoquercitrin (Gossypium arboreum, G. neglectum).

Xanthorhamnin, $C_{34}H_{44}O_{21}$, Rhamnetinglukosid der Gelbbeeren. Der Zucker ist in Form des Trisaccharids Rhamninose enthalten. Das gleiche Glukosid (Rhamnetin-Dirhamnose-Galaktose) dürfte auch in der Sagradarinde auftreten (Cascarin). Goldgelbe Nadeln.

Fustin wurde das Glukosid des Fisetins genannt, das im Fisetholz an eine Gerbsäure gebunden auftritt (Fustintannid). Der Zucker ist wahrscheinlich Rhamnose. Hellgelbe Nadeln. F. 219°.

Myricitrin, $C_{21}H_{22}O_{13}$, Rhamnosid des Myrecetins, in Myrica nagi. Fast farblose Blättchen.

Scutellarin, $C_{21}H_{18}O_{12}$, in den Blättern und Blüten von Scutellaria altissima. Hellgelbe Nädelchen. Hydrolyse liefert Scutellarein und Glukuronsäure (Goldschmiedt und Zerner 1910).

Datiscin, $C_{21}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, in Datisca cannabina, Rhamnosid des Datiscetins. Seidenartige Nadeln. F. 190°.

Gossypitrin[1], $C_{21}H_{20}O_{13}$, Glukosid des Gossypetins, neben diesem in Baumwollblüten. Blaßgelbe Nadeln. F. 202°.

Saponarin, $C_{21}H_{24}O_{12}$, gibt bei der Hydrolyse Traubenzucker und Saponaretin, beziehungsweise Vitexin. Die Verbindung aus Seifenkraut (Saponaria officinalis) ist allein näher untersucht worden.[2] Die Verbindung ist ausgezeichnet durch die Blaufärbung die sie mit Jod gibt. Auf Grund mikrochemischer Reaktionen wurde sie daher als „lösliche Stärke" angesprochen, wogegen Nägeli 1860 zuerst Einsprache erhob. Ähnlich wie bei der Stärke verschwindet die Blaufärbung beim Erwärmen. Nach dem Ausfall der Jodreaktion dürfte Saponarin oder diesem nahestehende Verbindungen auch auftreten in Gypsophilaarten, Alliaria officinalis, Orobus vernus, Hibiscus syriacus, Cola acuminata, Bryonia dioica, Ornithogalum-, Hordeumarten, Bromus erectus.[3] Mikroskopische weiße Nadeln.

Anthocyane. Glukoside der Anthocyanidine. Der Name Anthocyan stammt von Marquart (1835), der alle im Zellsaft gelösten roten bis blauen wasserlöslichen Farbstoffe so benannte. Die ersten Extraktionsversuche zur Gewinnung dieser Farbstoffe wurden schon gegen Ende des 17. Jahrhunderts von Grew ausgeführt. Eine Reindarstellung dieser Verbindungen ist erst kürzlich Willstätter gelungen. Damit

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**. 2181 (1909). — **109**. 145 (1916).

2) Barger, Journ. Chem. Soc. **89**. 1210 (1906). — Ber. d. d. chem. Ges. **35**. 1296 (1902).

3) Molisch, Ber. d. d. botan. Ges. **29**. 487 (1911).

war auch erst die Möglichkeit einer exakten Forschung gegeben. Auf die zahlreichen älteren Arbeiten braucht daher hier nicht eingegangen zu werden. Die chemische Verwandtschaft der Anthocyane mit den gelben Farbstoffen der Flavonreihe ist in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern bereits angenommen worden. Sie ist von Willstätter bewiesen und die Art der Verwandtschaft festgestellt worden. Es würde sich empfehlen für die verwandten gelben Flavonfarbstoffe den schon von Marquart gebrauchten, von Willstätter neuerdings vorgeschlagenen Namen Anthoxantine einzubürgern.

Die Anthocyane oder Anthocyanine sind rote, violette bis blaue Farbstoffe, die sich insbesondere in Blüten, aber auch in Früchten, Blättern, in Knospen, Stengeln, selbst in Wurzeln vorfinden. Die Mannigfaltigkeit und Veränderlichkeit der Blütenfarben beruht weniger auf der Verschiedenheit der Farbstoffe selbst, die sich auf die wenigen auch untereinander recht ähnlichen Anthocyanidine zurückführen lassen, als auf dem Auftreten verschiedener Farbstoffe, auch Farbstoffe anderer chemischer Gruppen, in der gleichen Blüte, auf den großen Schwankungen im Farbstoffgehalt, besonders aber auf der Reaktion des Milieus. Die Anthocyane sind in neutraler Umgebung violett; sie bilden als Phenole blau gefärbte Alkalisalze, als Oxoniumverbindungen mit Säuren rot gefärbte Salze. Mit Alkalien werden sie leicht in isomere, farblose Verbindungen umgewandelt, die ihrerseits intensiv gelb gefärbte Alkalisalze liefern. So durchlaufen die Anthocyane je nach dem Medium und je nach der Behandlung eine ganze Farbenskala von rot, violett, blau, grün, gelb. Denn wenn die Isomerisierung nur zum Teil stattfindet, so tritt die Mischfarbe von blau und gelb, also grün, auf. Diese Erscheinung erklärt nicht in allen Fällen, warum die Blütenfarben die schon längst bekannte Reaktion des Umschlags der Farbe nach gelb beim Behandeln mit Alkalien geben. Dies rührt oft daher, daß gelbe, begleitende Pigmente, die in neutraler oder saurer Lösung fast farblos erscheinen, mit Alkalien erst ihre intensive Färbung annehmen. In der lebenden Pflanze können durch die Mischung der verschiedenen Anthocyannüancen mit dem Gelb dreier Gruppen von Pflanzenfarbstoffen eine große Anzahl von Farbenschattierungen hervorgerufen werden. Es sind dies neben den Flavonderivaten (Anthoxantinen) die Carotinoide und schließlich das chemisch noch nicht aufgeklärte Antochlor der Botaniker.

Sonach kann es nicht sehr auffallen, wenn mitunter Blüten verschiedener Pflanzen von ganz verschiedener Farbe dennoch das gleiche Anthocyan führen. Anderseits können nahe verwandte Pflanzen, auch wenn sie Blüten von ganz ähnlicher Farbe produzieren, verschiedene Anthocyane aufweisen. So enthält die blaue Kornblume, die Rose und die violette Pelargonie das gleiche Anthocyan (Cyanin), aber einmal im alkalischen Medium (Kornblume), in den anderen Fällen im sauren bzw.

neutralen. Dagegen enthält die rosenfarbige Kornblume nicht etwa Cyanin in saurem Zellsaft, sondern das sauerstoffärmere Pelargonin, welches zwar in der Scharlachpelargonie und in scharlachroten Gartendahlien gefunden wurde, in den braunen Gartendahlien aber wieder durch das Cyanin vertreten ist. Die dunkelpurpurrote gefüllte Kornblume enthält wohl das gleiche Cyanin wie die Feldkornblume, aber in einer Menge von ca. 14%, letztere nur zu ca. 0,7%.

Die Zahl der bisher bekannten chemisch voneinander verschiedenen Anthocyane ist bereits eine ganz beträchtliche, obwohl sich alle auf die drei Grundanthocyanidine zurückführen lassen. Diese Mannigfaltigkeit ist einerseits bedingt durch die mehr oder weniger weitgehende Methylierung, besonders aber auch durch die Art, Zahl und die Bindungsweise der Zucker, mit welchen die Anthocyanidine verbunden sind. Außer Zuckern, wie Glukose, Galaktose und Rhamnose sind in einzelnen Fällen noch Säuren bei der Hydrolyse der nativen Glukoside konstatiert worden. Die Zucker sind offenbar nicht am Phenol-(Brenzcatechin-)kern gebunden.

Pelargoninglukoside. Pelargonin, Chlorid: $C_{15}H_{31}O_{15}Cl$, in den Blüten der Scharlachpelargonie, wahrscheinlich in scharlachroten Gladiolen und anderen Blüten (s. oben). Stark linksdrehend, leicht isomerisierbar. Die Hydrolyse liefert 2 Mol. Glukose. Salvianin wurde das Anthocyan der scharlachroten Salvia coccinea und S. splendens genannt. Bei der Spaltung des nicht kristallisiert erhaltenen Chlorids entsteht neben Pelargonidin und 2 Mol. Zucker noch Malonsäure. Die purpurrote Sommeraster (Callistephus chinensis) enthält ein einfaches Anthocyan, Callistephin, Chlorid: $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$, das bei der Hydrolyse in Pelargonidin und 1 Mol. Glukose zerfällt.

Cyanidinglukoside. Cyanin, Chlorid: $C_{27}H_{31}O_{16}Cl$; Hydrolyse gibt Cyanidin und 2 Mol. Glukose. Vorkommen s. oben.

Vom Cyanin sicher verschieden sind die folgenden Cyanidinglukoside: Asterin, Chlorid: $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$, begleitet das Callistephin. Die Hydrolyse liefert 1 Mol. Glukose. Das Chrysanthemin[1] aus zahlreichen roten Sorten der Winteraster (Chrysanthemum indicum) ist isomer dem vorigen und unterscheidet sich nur durch den Ort der Bindung des Glukosemoleküls. Das Idaein der Häute der Preiselbeere ist ebenfalls isomer, unterscheidet sich aber wesentlich dadurch, daß es bei der Hydrolyse Galaktose liefert. Das Mekocyanin der Klatschrose (Papaver Rhoeas) ist mit Cyanin isomer und liefert auch 2 Mol. Glukose bei der Spaltung, unterscheidet sich aber durch eine größere Löslichkeit, durch Farbenreaktionen und dadurch, daß es das erste Molekül Traubenzucker leichter abspaltet als das zweite. Das intermediär gebildete Monoglukosid

1) Der Name Chrysanthemin ist jetzt wieder frei geworden, da ein früher so benanntes Alkaloid von Yoshimura und Trier (Zeitschr. f. physiol. Chem. **77**. 290, 1912) als ein Gemisch verbreiteter Stickstoffverbindungen (Cholin, Stachydrin) erkannt wurde.

ist identisch mit Chrysanthemin. Dem Mekocyanin sehr ähnlich ist der Farbstoff der Haut der Schlehenfrüchte (Prunus spinosa), das Prunicyanin, welches aber als Spaltungsprodukte Rhamnose und eine Hexose, vielleicht Galaktose liefert. Sowohl die blauschwarze Haut der Schlehe, als auch die der Pflaume (Prunus domestica), enthalten rote Farbstoffe der Cyanidinreihe. Die auffallend tiefe Farbe solcher Fruchthäute erklärt Willstätter damit, daß die Farbe mancher Anthocyane, wie des Oenins des Weins, des Myrtillins der Heidelbeere durch Gerbsäure, „diejenige anderer Anthocyane (Cyanin) durch Gerbsäure zusammen mit Metallsalzen (z. B. Eisensalzen) wesentlich vertieft wird". Auch das Keracyanin der süßen Kirsche (Prunus avium), Chlorid: $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$, ist aus Cyanidin, Glukose und Rhamnose aufgebaut. Diese beiden letztgenannten Anthocyane entsprechen also dem sehr verbreiteten Quercetin-Rhamnoglukosid Rutin.

Päonin, der Farbstoff der Päonienblüte, ist dem Farbstoff der Rose sehr ähnlich; es ist ein Methyläther des Cyanins, also ein Diglukosid von Cyanidinmonomethyläther. Chlorid: $C_{28}H_{33}O_{16}Cl$.

Delphinidinglukoside. Delphinin, Chlorid: $C_{41}H_{39}O_{21}Cl$, kristallisiert mit 12 Mol. Wasser. Sehr stark linksdrehend. Die Spaltung mit Säure liefert 2 Mol. Glukose und 2 Mol. p-Oxybenzoesäure. Es ist das Anthocyan des Rittersporns (Delphinium consolida); läßt sich ohne Anwendung wirksamer Agentien isolieren, da es in neutraler Form beständig ist. Delphinin läßt sich im Gegensatz zu den übrigen zuckerhaltigen oder zuckerfreien Verbindungen nicht in die farblose Form der Pseudobase verwandeln, was auf die Anwesenheit der Reste der p-Oxybenzoesäure zurückgeführt wird, die der neutralen Form des Glukosids die Konstitution eines betainartigen inneren Salzes geben dürften.

Violanin, der Farbstoff der tief blauvioletten Sorte des Gartenstiefmütterchens (Viola tricolor) ist allem Anscheine nach eine einheitliche Verbindung, liefert aber bei der Hydrolyse neben Delphinidin kein äquimolekulares Gemenge von Rhamnose und Glukose. Das gleiche Verhalten zeigt übrigens auch das Rutin, das in andern Stiefmütterchen (Ackerstiefmütterchen, gelbe Gartenvarietät, s. Violaquercitrin) gefunden wurde. Violanin bildet nicht weniger als $^1/_3$ der Trockensubstanz der Blütenblätter.

Methyläther. Myrtillin, Chlorid: $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$, Hydrolyse: Myrtillidin und Galaktose. Farbstoff der Heidelbeere; ist also wie der Farbstoff der Preiselbeere ein Galaktosid. Das isomere Althäin enthält einen anderen Zucker. In der schwarzen Malve oder Stockrose (Althaea rosea) ist es wahrscheinlich ursprünglich als Diglukosid vorhanden. Petunin, in den Blüten der „Karlsruher Rathaus-Petunie", Chlorid: $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$. Hydrolyse: Petunidin und 2 Mol. Glukose. Ampelopsin, aus den Beeren des wilden Weins (Ampelopsis quinquefolia), und ein ganz ähnliches Anthocyan aus jenen von Vitis riparia sind Monoglukoside

von Monomethyldelphinidin. Der Hauptfarbstoff des Weins (Vitis vinifera) das Oenin, Chlorid: $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$, ist ein Monoglukosid aus Oenidin und Glukose. Die Beerenhäute der Weintrauben enthalten daneben kleine Mengen eines Oenidindiglukosides und von freiem Oenidin. Ferner ist neben der Dimethylverbindung (Oenidin) ein kleiner Teil in Form von Monomethylverbindung (Ampelopsidin) vorhanden. Umgekehrt enthalten die obengenannten Verwandten der Weintraube auch etwas der Dimethylverbindung (Oenin). Daraus ist zu ersehen, daß die Farbstoffe der Weinsorten nur ganz wenig und zwar hinsichtlich der Menge der Nebenprodukte an weniger methylierten oder zuckerreicheren Glukosiden verschieden sind, da ja selbst weiter stehende Arten und Gattungen sich nicht sehr wesentlich unterscheiden. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu früheren Annahmen, wonach verschiedene Rassen von Vitis vinifera verschiedene Beerenfarbstoffe enthalten (A. Gautier). Wir haben hier ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Blattgrün, bei welchem auch (von Étard) von Pflanze zu Pflanze verschiedene Assimilationspigmente angenommen wurden. Daß hier bei den Anthocyanen des Weins doch eine beschränkte Variabilität herrscht, ist durch die untergeordnete physiologische Bedeutung hinlänglich verständlich.

Das Oenin ist stark linksdrehend. Im Rotwein ist der Farbstoff nur noch teilweise oder gar nicht mehr unversehrt. Der frische Traubensaft enthält kein Oenin. Es ist in der Haut der Beeren allein lokalisiert.

Malvin, Chlorid: $C_{29}H_{35}O_{17}Cl$, in den Blüten der wilden oder Waldmalve (Malva silvestris). Hydrolyse: Malvidin und 2 Mol. Glukose.

Anhang.

Farbstoffglukoside mit ungenügend erforschtem Aglykon. Crocin, Glukosid des Safrans, der Narben von Crocus sativus. Die Hydrolyse liefert außer Crocetin ätherisches Öl und Zucker. Amorphes, gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. Über ein weiteres Glukosid des Safrans, das Pikrocrocin, siehe die Übersicht am Schlusse des Kapitels; daselbst noch einige weitere gefärbte Glukoside.

Cyclopin, $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$, in Cyclopiaarten neben einem sauerstoffreicheren Glukosid, wird gespalten in Zucker und Cyclopiarot, $C_{19}H_{22}O_{10}$ (Greenish 1880).

Lokaonsäure, $C_{42}H_{46}O_{25}$[1], als Kalk- und Tonerdesalz im Lakao oder Chinagrün. Blauschwarzes Pulver, in verdünnten Alkalien mit tiefblauer Farbe löslich, die bei der Reduktion in blutrot umschlägt. Hydrolyse liefert Lokansäure und Rhamnose.

Stickstoffhaltige Farbstoffglukoside. Indican. Es ist das Glukosid des Indoxyls und liefert den Indigo. Bei der Hydrolyse durch Säuren, Enzyme, auch durch Bakterien und Schimmelpilze, wird erst

1) Rüdiger, Arch. d. Pharm. **252**. 165 (1914).

Indoxyl (neben Traubenzucker) frei, welches sich dann zu Indigo oxydiert. In welcher Weise sich unter natürlichen Verhältnissen die Indigobildung vollzieht, ist nicht abschließend ermittelt worden. Die Frage hat heute, da der weitaus größere Teil des Indigos künstlich dargestellt wird, kein größeres Interesse mehr. Jedenfalls sind spezifische Enzyme vorhanden, die das Glukosid spalten. Diese Enzyme sind bei den Indigoferaarten, bei Polygonum usw., in den Chloroplasten lokalisiert. Das Indican tritt im Cytoplasma auf. In den abgetöteten Zellen vermag es zu den Chlorophyllkörnern zu gelangen und kann dort von den Enzymen in Indigo übergeführt werden (Beijerinck 1900). Die Zahl der Indigo produzierenden Pflanzen ist ziemlich groß, doch wurde sie überschätzt. Die meisten dürften das gleiche Indican führen, doch soll Isatis tinctoria, der Färberwaid, eine andere Indoxylverbindung enthalten, die Beijerinck als Isatan bezeichnete. Indican bildet farblose, glänzende Nadeln. F. 57—58°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nach Molisch gehören zu den sicher Indigo liefernden Pflanzen: zahlreiche, aber nicht alle Arten der Gattung Indigofera, Isatis tinctoria, I. alpina, I. lusitanica, Marsdenia tinctoria, M. parvifloria, Polygonium tinctorum, viele Phajus-Arten, Calanthe veratrifolia, C. vestita, Echites religiosa, Crotolaria retusa, C. Cunninghamii, C. turgida, C. incana, Wrightia antidysenterica. Von Molisch selbst nicht untersucht, aber nach mehrfachen andern Angaben als Indigo-führend anzusehen sind: Asclepias tinctoria, A. tingens, Wrightia tinctoria, Bignonia sp., Eupatorium indigoferum, Eu. tinctorium, Spilanthes tinctorius, Galega tinctoria, Sophora tinctoria, Polygala tinctoria, Polygonum barbatum, Ruellia comosa, Sericographis Mohintli.

Irrtümlich wurden als Indigo-führend angegeben: Mercurialis perennis, Melampyrum arvense, M. cristatum, Polygonum fagopyrum, Polygala bracteolata, Croton tinctorius, C. verbascifolius, Phytolacca decandra, Ph. mexicana, Monotropa Hypopitys, Fraxinus excelsior, Coronilla Emerus, Amopha fructicosa. Unter Pseudoindican versteht man nach Molisch (1899) jene Chromogene, die sich mikroanalytisch ähnlich wie Indican verhalten, aber nicht Indigo bilden.

Stickstoffhaltige Glukoside.

Neben mehreren Gruppen wohl definierter stickstoffhaltiger Glukoside werden auch vereinzelt Verbindungen angetroffen, die man als Glukoalkaloide bezeichnen kann, Verbindungen mit alkaloidähnlichen, nicht genauer erforschten Aglykonen. Unter diesen ist das Solanin das bekannteste. Es bildet infolge gewisser den Saponinen entsprechender Eigenschaften die natürliche Brücke zur 3. Hauptgruppe der Glukoside.

Eine erst neuerdings erforschte Glukosidgruppe von allgemeinstem Interesse sind die Nucleoside, Verbindungen der Nucleinbasen mit Zuckern,

die partiellen Hydrolysenprodukte von Nucleinsäuren, die aber zum Teil auch als solche bereits nachgewiesen wurden. Von diesen Nucleosiden führen alle Übergänge zu den eben genannten Glukoalkaloiden, denn es sind neben den allein bisher wohlbekannten Pentosiden (Ribosiden) auch natürliche Hexoside der wahren Nucleinbasen aufgefunden worden, dann aber auch Glukoside ähnlicher, aber offenbar wenig verbreiteter Basen (Vicin); ferner sind Glukoside der meist den Alkaloiden zugezählten methylierten Xanthine angegeben worden.

Der Stickstoff gehört in allen Fällen dem Aglykon an. Aminozuckerglukoside sind bisher nicht bekannt geworden. Für das Convicin ist eine solche Vermutung ausgesprochen worden (Johnson 1914). Chitin und chitinähnliche Verbindungen können nicht den Glukosiden zugezählt werden. Über die Art, wie Glukosamin in den Eiweißstoffen (Mucine) gebunden ist, ist zu wenig bekannt. Aminoglukoside aus d-Glukosamin sind synthetisch dargestellt worden.[1]

Vielleicht existiert noch eine weitere Gruppe von biochemisch wichtigen stickstoffhaltigen Glukosiden. Wiederholt sind nämlich Enzyme als Glukoproteide angesehen worden, so neuerdings die Epheuperoxydase (v. d. Haar 1917).[2] Nach Willstätter und Stoll[3] ist die Peroxydase aus Meerrettich ein Glukosid mit 8,5 % N, das bei einem Molekulargewicht von ca. 500 also 3 Atome N enthalten sollte. Bei der Hydrolyse spaltet es neben 30 % Pentose eine äquimolekulare Menge einer Hexose ab. Außerdem enthielt das Präparat Erdalkalien und Eisen, letzteres wahrscheinlich als katalytisch wirksamen Bestandteil.

Bei weitem am längsten bekannt sind unter den stickstoffhaltigen Glukosiden diejenigen, deren Stickstoffgehalt einer Cyangruppe zu verdanken ist, die bei der enzymatischen Spaltung als Blausäure in Freiheit gesetzt wird und sich auf diese Weise leicht zu erkennen gibt. Das Amygdalin bildet geradezu das typischeste Glukosid. Diesen Blausäureglukosiden schließen sich noch die Senfölglukoside an. Beiden Gruppen gemeinsam ist, daß sich neben aromatischen Aglykonen auch viel einfacher konstituierte Repräsentanten mit aliphatischen Nichtzuckerkomponenten vorfinden. Durch das Auftreten aliphatischer, aromatischer und Farbstoff-Spaltlinge schließen sie sich den früher beschriebenen Glukosiden an und sollen daher hier auch an erster Stelle genannt werden.

Blausäureglukoside (Nitrilglukoside).

Es sind mehrere Hunderte Pflanzen bekannt, die Blausäure zu liefern vermögen. Daß die Blausäure in Form von Glukosiden vorliegt, erkennt man daran, daß sie sich erst entwickelt oder vermehrt, wenn man

1) Irvine u. Hynd, Journ. Chem. Soc. **103**. 41 (1913).
2) Siehe auch G. Woker, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 303. 677 (1917).
3) Willstätter u. Stoll, Annal. d. Chem. **416** 21 (1918).

dem Pflanzenextrakt ein glukosidspaltendes Enzym, gewöhnlich Emulsin, zusetzt, oder Gelegenheit gibt, daß die eigenen Enzyme der Pflanze zur Wirkung gelangen. Die Zahl der isolierten Blausäure- oder Nitrilglukoside ist hingegen recht beschränkt. In den meisten Fällen ist es nicht bekannt, ob die Blausäure einem bereits beschriebenen Glukoside angehört. Das weitaus am besten bekannte Nitrilglukosid, das Amygdalin, ist wahrscheinlich auf die Rosaceen beschränkt. Die Rosaceen stehen hinsichtlich ihres Gehaltes an Blausäureglukosiden an erster Stelle. Sie enthalten außer Amygdalin noch mehrere diesem nahe verwandte, einfacher gebaute Mandelsäurenitrilglukoside. In zweiter Linie stehen die Leguminosen, dann Euphorbiaceen, Compositen, Lauraceen, Platanaceen, Magnoliaceen, Ranunculaceen, Sapotaceen, Gramineen, Sapindaceen. Die Nitrilglukoside begleiten nicht selten Saponine. Man kennt etwa 40 blausäureführende Pflanzenfamilien. Auch manche Pilze enthalten Blausäure; doch sind bei diesen Glukoside bisher nicht isoliert worden.

Zur bessern Übersicht wollen wir die bisher bekannten Nitrilglukoside in drei Gruppen einteilen, die wir nach den Hauptvertretern als jene des Amygdalins, des Linamarins und des Lotusins bezeichnen können.

Amygdalingruppe. Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} \cdot 3H_2O$, entdeckt 1829 von Robiquet und Bourtron-Chalard, ist wahrscheinlich das verbreitetste unter allen Nitrilglukosiden, doch ist es außerhalb der Rosaceen nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Nach Rosenthaler (1912) ist die Identität der Nitrilglukoside mit Amygdalin in den Samen von Aprikosen, Pfirsichen, Zwetschken, Äpfeln, Quitten und Kirschen festgestellt. Wahrscheinlich ist das Auftreten des gleichen Glukosids auch bei Prunus padus, Sorbus aucuparia, in der japanischen Mispel, in verschiedenen Prunusarten. Es kommt nicht nur in Samen, auch in Blättern, Blüten und Rinden vor. Im Samen der bittern Mandeln, hier am längsten bekannt, bis zu 4 %. Die süßen Mandeln enthalten zwar das Amygdalin spaltende Enzym Emulsin, aber nicht nachweisbare Mengen des Glukosids. Nach Dunstan und Henry ist auch in süßen Mandeln und in Keimlingen derselben eine sehr kleine Menge Blausäure nachzuweisen. Birnensamen scheinen aber Amygdalin überhaupt nicht oder nur in Spuren zu enthalten.

Amygdalin kristallisiert in rhombischen Prismen. In Wasser gut löslich mit neutraler Reaktion. Linksdrehend. Durch Emulsin wird es in Benzaldehyd, Blausäure und 2 Mol. Glukose gespalten. Das Emulsin ist als ein Gemisch verschiedener (Stufen-) Enzyme aufzufassen, die das Amygdalin allmählich abbauen. Die Amygdalase des Emulsins spaltet nur 1 Mol. Traubenzucker ab und läßt Mandelsäurenitrilglukosid zurück. Sie ist ein α-Ferment. Die beiden Glukosemoleküle sind also wie in der Maltose in α-glukosidischer Bindung vorhanden. Ob es sich wirklich um Maltose oder nur um ein ähnlich konstituiertes Disaccharid handelt, ist noch nicht festgestellt.

Das zurückbleibende Mandelnitrilglukosid wurde zuerst von E. Fischer (1895) durch partielle Hydrolyse von Amygdalin durch Hefeextrakt gewonnen. Es ist wie die folgenden Glukoside (Monoglukoside der Amygdalingruppe) ein β-Glukosid und wird von dem als Prunase bezeichneten Teilzenzym des Emulsins in Mandelsäurenitril und β-Glukose gespalten. Die Hydrolyse zu Benzaldehyd und Blausäure wird dem Teilenzym Oxynitrilase zugeschrieben.

Das eben genannte Mandelnitrilglukosid erwies sich später identisch mit dem von Hérissey (1907) in jungen Zweigen von Prunus padus aufgefundenen Prunasin, $C_{14}H_{17}NO_6$, das auch in Prunus serotina und in jungen Blättern von Photinia serrulata nachgewiesen wurde. Feine Nadeln. F. 148°. Linksdrehend. Da die Hydrolyse mit Salzsäure l-Mandelsäure liefert, so ist es als l-Mandelnitril-β-glukosid zu bezeichnen. Auch die isomere Verbindung d-Mandelnitril-β-glukosid ist natürlich vorkommend nachgewiesen worden; es ist dies das Sambunigrin von Sambucus nigra (Bourquelot u. Danjou 1905) und Ribes rubrum. Lange Nadeln. F. 151—152°. Linksdrehend. Hydrolyse liefert d-Mandelsäure. Eine weitere isomere Verbindung ist das Prulaurasin, das Hérissey (1906) in den Blättern von Prunus laurocerasus und in Trieben von Cotoneaster microphylla fand. Es liefert bei der Hydrolyse racemische Mandelsäure. Lange Nadeln. F. 120—122°. Linksdrehend. Es ist entweder ein Gemenge der beiden vorigen oder ein partielles Racemat. Die drei genannten Mandelnitrilglukoside sind jetzt auch als erste natürliche Nitrilglukoside durch die von der Mandelsäure ausgehende Synthese zugänglich.[1]

Für Prunus laurocerasus (Blätter) und P. padus (Blätter, Blütenknospen, Rinde), sowie den Samen der japanischen Mispel ist früher ein amorphes Glukosid beschrieben worden, das Laurocerasin genannt wurde und welches die gleichen Spaltprodukte wie Amygdalin gab. Seine Zusammensetzung blieb fraglich. Nach Bridel (1916) enthalten nur die Blätter von P. laurocerasus Prulaurasin, die Samenkerne aber Amygdalin.

Außer den vier natürlichen kristallisierenden Glukosiden der Amygdalingruppe kennt man noch das durch Racemisierung des im Amygdalin enthaltenen Mandelnitrils entstehende Isoamygdalin und das d-Amygdalin. Nach Bourquelot[2] sollte man die Diglukoside der Amygdalinreihe folgendermaßen bezeichnen:

l-Amygdalin (gewöhnliches, natürliches) als Glukoprunasin,

d-Amygdalin (d-Mandelsäure-Derivat, auch linksdrehend) als Glukosambunigrin,

Isoamygdalin (linksdrehend, d, l-Mandelsäure liefernd) als Glukoprulaurasin.

1) E. Fischer u. M. Bergmann, Ber. d. d. chem. Ges. **50**. 1047 (1917).
2) E. Bourquelot, Journ. Pharm. et Chim. (7) **17**. 359 (1918).

Zur Amygdalingruppe kann man noch rechnen: das Vicianin, $C_{19}H_{25}O_{10}$, von Bertrand (1906) in Viciaarten gefunden, gibt bei der Hydrolyse durch das Enzym der Wicken Benzaldehyd, Blausäure und Vicianose (s. S. 306). Nadeln. F. 160°. Linksdrehend. Ferner das Durrhin, $C_{14}H_{17}NO_7$, in jungen Hirsepflanzen (Durrha, Sorghum vulgare), auch in verwandten Panicumarten und im Mais. Emulsin spaltet in p-Oxybenzaldehyd, Blausäure und Glukose. Kristalle.

Linamaringruppe. Linamarin (Phaseolunatin)[1], $C_{10}H_{17}NO_6$, in der wilden Lima- oder Mondbohne (Phaseolus lunatus); die kultivierte enthält geringere Mengen von Blausäure. Im Flachs (Linum usitatissimum), in Manihotarten, Kautschukpflanzen (Hevea), wahrscheinlich noch verbreiteter. Bittere Nadeln. F. 141°. Linksdrehend. Emulsin spaltet nicht, dagegen die Phaseolunatase und Hefenenzym und zwar zu Aceton, Blausäure und α-Glukose.

Aus dem gleichzeitigen Auftreten von Aceton und Blausäure kann man nicht mit Sicherheit auf derartige Glukoside schließen, geschweige auf das Vorkommen des gleichen Linamarins in weiteren Pflanzen (s. auch S. 96). Neuerdings ist in Blausäure entwickelnden Pflanzen anstatt Aceton auch Acetaldehyd nachgewiesen worden. Es liegt also die Möglichkeit vor, daß auch einfache Aldehydcyanhydrin-(Äthylidencyanhydrin-, Milchsäurenitril-)glukoside natürlich vorkommen. Blanksma (1913) berichtet, daß er im Salzgras (Triglochin), in welchem Greshoff HCN und Aceton angab und welches nach diesem Autor ein dem Phaseolunatin ähnliches Glukosid enthalten sollte, kein Aceton, wohl aber Äthylalkohol und Acetaldehyd fand. Da aber diese beiden Verbindungen wenig charakteristisch sind, bleibt es unbestimmt, in welcher Form die Blausäure speziell bei Juncaginaceen gebunden ist. Kerbosch (1915) fand im Milchsaft von Hevea brasiliensis neben HCN Acetaldehyd, aber weder Aceton noch Äthylalkohol.

In die Gruppe der einfacheren Nitrilglukoside dürfte auch das Gynocardin, $C_{13}H_{19}NO_9$, zu rechnen sein, das in den Samen von Gynocardia odorata und in den Blättern von Pangium edule gefunden wurde. Nadeln. F. 162°. Rechtsdrehend. Emulsin spaltet nur langsam. Das begleitende Enzym spaltet in HCN, Glukose und ein Diketon $C_6H_8O_4$, Hydrolyse mit Baryt liefert die entsprechende, offenbar aus dem Nitril entstandene Säure $C_7H_{10}O_6$.

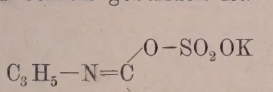
Lotusingruppe. Der einzige bisher bekannte Repräsentant ist das Lotusin, $C_{28}H_{31}NO_{16}$, im Kraut von Lotus arabicus. Bittere, gelbgefärbte Substanz. Lotase spaltet in Lotoflavin (s. S. 213), HCN und 2 Mol. Glukose.

---

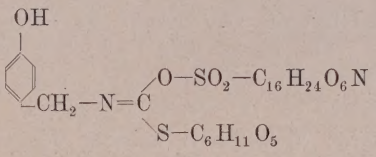
1) Synthese, ausgehend von Oxyisobuttersäure s. E. Fischer u. G. Anger, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 854 (1919).

Senfölglukoside.

Von fast allen natürlichen Senfölen kennt man auch Glukoside. Wir können drei Gruppen unterscheiden: 1. Einfache aliphatische Senföle, 2. Aliphatische Sulfonsenföle, 3. Aromatische Senföle. Die Senfölglukoside sind gleichzeitig auch Kalisalze von Schwefelsäureäthern; allerdings ist die Zahl der gut charakterisierten noch zu gering, um Verallgemeinerungen mit Bestimmtheit angeben zu können. Im Sinalbin ist das Kalium durch das Sinapin ersetzt. Die von Gadamer (1897) angegebenen Strukturformeln für Sinigrin und Sinalbin sind durch Schneider[1] insofern gestützt worden, als es diesem gelang, durch Spaltung von Sinigrin mit Kaliummethylat zur Thioglukose zu gelangen. Dadurch ist bewiesen, daß der Rest des Traubenzuckers tatsächlich am Schwefelatom des Senföls gebunden ist.



Sinigrin

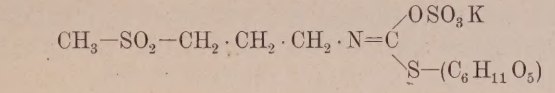


Sinalbin

Sinigrin, Myronsäure, myronsaures Kalium (Bussy 1840), $C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O$, zu 1,3 % in den Samen des schwarzen Senfs (Sinapis nigra), in weiteren Brassicaarten, in der Wurzel von Cochlearia armoracea, wahrscheinlich recht verbreitet in Cruciferensamen. Rhombische Prismen. F. 130°. Linksdrehend. Von Enzymen vermag nur das Myrosin in Allylsenföl, Glukose und Kaliumbisulfat zu spalten.

Glykonapin wurde das Glukosid der Rapssamen (Brassica napus) genannt. Bei der Hydrolyse zerfällt es in Crotonylsenföl und Glukose.

Glucocheirolin[2], $C_{11}H_{20}O_{11}NS_3K + H_2O$, im Samen des Goldlacks (Cheiranthus cheiri). Wird hydrolytisch zerlegt in Cheirolin, Glukose



und Kaliumbisulfat. Enthält den Schwefel in drei verschiedenen Bindungsformen. Kaum hygroskopische Nadeln. F. 158—160°. Geschmacklos. In Wasser sehr leicht löslich; linksdrehend. Myrosin spaltet glatt.

Auch das Erysolin kommt offenbar als Glukosid vor, denn es läßt sich dem Samenmehl erst nach Befeuchtung mit Wasser mittels Äther entziehen.

---

1) W. Schneider und Clibben, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2218 (1914). — W. Schneider und Wrede, ebd. **47**. 2225 (1914).

2) W. Schneider und Lohmann, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 2954 (1912). — Schneider und Schütz, ebd. **46**. 2634 (1913).

Glucotropäolin, $C_{14}H_{18}O_9NS_2K$, in den Samen und anderen Teilen von Tropaeolum majus, in Lepidium sativum. Das Glukosid ist noch nicht isoliert worden; seine Zusammensetzung ergibt sich aus den Produkten der enzymatischen Hydrolyse: Benzylsenföl, Glukose, Kaliumbisulfat (Gadamer 1899). Das gleiche gilt vom

Gluconasturtiin, $C_{15}H_{20}O_9NS_2K$, dem Senfölglukosid von Nasturtium officinale, Reseda odorata, Barbaraea praecox. Es ist das Glukosid des Phenyläthylsenföles.

Sinalbin, $C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2 + 5H_2O$. In den Samen des weißen Senfs (Sinapis alba). Kurze, schwach gelb gefärbte Nadeln. F. 140° (wasserfrei). In Wasser mit neutraler Reaktion löslich; schmeckt sehr bitter. Linksdrehend. Die Hydrolyse durch Myrosin gibt p-Oxybenzylsenföl, Glukose und an Stelle des Kaliumbisulfats der obigen Glukoside das Bisulfat des Sinapins, des Cholinesters der Sinapinsäure.

Eine eigenartige, noch wenig erforschte Verbindung ist das Kaliumatractylat von Le Franc, nach Angelico[1] $C_{30}H_{52}O_{18}S_2K_2$; in der Wurzel von Atractylis gummifera. Wirkt ähnlich wie Strychnin. Mit Säuren hydrolysiert entsteht Valeriansäure, ein Öl, eine Pentose und Schwefelsäure.

Nucleoside.

Im Jahre 1871 beschrieb Weidel eine aus Fleischextrakt gewonnene Substanz, die er Carnin nannte. Sie wurde später auch in der Hefe und in der Zuckerrübe konstatiert, zeigt sich also in allen Reichen der Organismen. Haiser und Wenzel[2] fanden aber vor einigen Jahren, daß die Substanz nicht einheitlich sei, sondern aus einem Gemisch von Hypoxanthin und Hypoxanthinpentosid bestehe. Letztere Verbindung erhielt den Namen Inosin, da sie sich als das Produkt des partiellen Abbaues der Inosinsäure erwies, die schon von Liebig (1847) aus dem Fleische gewonnen worden war.

Das am längsten bekannte und wiederholt in Pflanzen im freien Zustand aufgefundene Nucleosid ist das Vernin, von E. Schulze und Bosshard 1885 zuerst in jungen Pflanzen der Futterwicke entdeckt. Levene und Jacobs[3] erhielten bei der partiellen Hydrolyse von Nucleinsäuren das Guanosin, dessen Identität mit dem Vernin von E. Schulze und Trier[4] gezeigt wurde. Levene und seine Mitarbeiter konnten entgegen den Behauptungen anderer Untersucher (s. S. 131) sicherstellen, daß die Nucleinsäuren vom Typus der Hefenucleinsäuren nur die Pentose Ribose als Zuckerkomponente enthalten; sie stellten dann auch die an-

1) Angelico, Gazz. chim. ital. **36**. II. 636 (1906).
2) Haiser u. Wenzel, Monatsh. f. Chem. **29**. 157 (1908). — **30**. 147. 377 (1909).
3) Levene u. Jacobs, Ber. d. d. chem. Ges. **42**. 2102. 3247 (1909).
4) E. Schulze u. Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. **70**. 143 (1910).

deren Nucleoside aus den Nucleinsäuren dar. Auch natürliche Nucleoside mit Hexosen sind gefunden worden, deren Zusammenhang mit den sogenannten echten Nucleinsäuren kaum zu bezweifeln ist; doch sind hierüber speziell auf pflanzenchemischem Gebiete die Erfahrungen noch ganz spärlich.

Außer dem Vernin sind keine weitern Nucleoside in Pflanzen frei angetroffen worden, doch sind sie unzweifelhaft als zusammengesetzte Glieder der Zellkernproteine von allgemeiner Verbreitung. Über ähnliche Verbindungen siehe die im Anhang zu den Nucleosiden genannten Vicine.

Pyrimidinnucleoside. Cytidin, Cytosin-d-Ribose, $C_9H_{13}N_3O_5$, Nadeln aus Alkohol. F. 230° (unter Zersetzung). Rechtsdrehend.

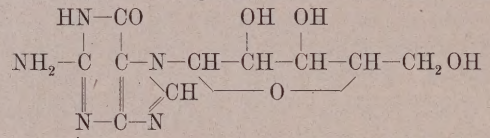
Uridin, Uracil-d-Ribose, $C_9H_{13}N_2O_6$, große Kristalle aus Alkohol. F. 165°.

Über die Verbindung des Zuckerrestes mit der Pyrimidinbase ist das letzte Wort noch nicht gesprochen. Diese ist in den Nucleinsäuren und in diesen Nucleosiden gegen hydrolytische Einflüsse wie Enzyme oder verdünnte Säuren ungemein widerstandsfähig. Man hat daher immer wieder gezweifelt, ob die beim Abbau der Nucleinsäuren nachgewiesenen Pyrimidine im Nucleinsäuremolekül präexistieren oder erst bei der unter dem Einfluß energischer Agentien erfolgenden Loslösung sekundär gebildet werden. Es wird jetzt die Präexistenz der Pyrimidinbasen als bewiesen betrachtet. Es haben aber Levene und La Forge[1] sowie Johnson und Chernoff[2] als Erklärung für dieses Verhalten angenommen, daß der Zuckerrest an die Pyrimidinbase mit Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden sei. Und zwar sollte die Stelle 4 oder 5 des Pyrimidinsechsrings hierfür in Betracht kommen. In diesem Falle könnte man von einer Präexistenz der Pyrimidinbasen eigentlich nicht reden, denn solche Verbindungen wären als unzusammengesetzt anzusehen und die Lostrennung in Zucker und Basenanteil würde einer Zersetzung, nicht einer Loslösung im Sinne der Hydrolyse entsprechen. Indessen dürfte es sich doch auch bei diesen Verbindungen um Glukoside handeln, allerdings offenbar nicht um Acetale, da die Bindung des Zuckerrestes in Analogie mit den Beobachtungen an den Puringlukosiden und beim Vicin an Stickstoffatome erfolgen dürfte. Gegenüber den Faktoren, die Levene und La Forge für ihre Anschauung geltend machten, Unhydrolysierbarkeit der Pyrimidinnucleoside im Gegensatz zu allen andern bekannten Glukosiden, geringe Furfurolausbeute bei der Destillation mit Salzsäure, schwache Pentosen-(Orcin-)Reaktion, hat E. Fischer auf den wichtigen Umstand hingewiesen, daß die leichte Hydrolysierbarkeit des bei der Reduktion des Uridins entstehenden Dihydrouridins mit der Anschauung von Levene und La Forge sich schwer vereinbaren läßt. Synthetische Studien von

1) Levene u. La Forge, Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 608 (1912).

2) Johnson u. Chernoff, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**. 585 (1913). — Siehe auch Johnson, ebd. **36**. 1891 (1914).

E. Fischer und Helferich (1914) sowie Tannhauser und Dorfmüller (1914) haben bezüglich der Struktur der Pyrimidinnucleoside keine Entscheidung gebracht; dagegen haben erstere Autoren die Vorstellung über den Bau der Purinnucleinbasen-Glukoside durch die Synthese von Glukose-Paarlingen derselben besser begründen helfen. Danach dürfte die Ribose in der Stellung 7 (vielleicht aber auch in 9) des Purinskeletts gebunden sein, dem Vernin somit die folgende Konstitution zukommen:



Es handelt sich, wie man sieht, um wahre Glukoside, da die Amino- bzw. Iminogruppe dem Hydroxyl gleichwertig ist.

Purinnucleoside. Riboside der Purinnucleinbasen.

Vernin (Guanosin), $C_{10}H_{13}N_5O_5 + 2H_2O$, in höheren Pflanzen, sowohl in jungen grünen Pflanzen (Vicia sativa, Lupinus albus, Trifolium pratense), in etiolierten Keimpflanzen (Cucurbita Pepo), in reifen Samen (Lupinus luteus, Arachis hypogaea), unreifen Samen (Pisum sativum), Blütenstaub (Corylus avellana, Pinus silvestris), im Malz, daher auch in der Bierwürze, im Rübensaft; bei niederen Pflanzen im Mutterkorn. Auch frei in tierischen Organen (Pankreas). Gebunden in Nucleinsäuren der verschiedensten Abkunft, tierischen, Pilznucleinsäuren (Hefenucleinsäure), solcher höherer Pflanzen (Triticonucleinsäure). Hydrolyse gibt Guanin und d-Ribose. Dünne Nadeln, atlasglänzend; schwer löslich in kaltem Wasser. Linksdrehend.

Adenosin, $C_{10}H_{13}N_5O_4 + 1^1/_2 H_2O$, Spaltungsprodukt von Nucleinsäuren (Hefe); die Hydrolyse liefert Adenin und d-Ribose. Tyrosinähnliche Nadeln, leichter löslich wie Vernin in Wasser. Linksdrehend.

Inosin (Hypoxanthosin), $C_{10}H_{12}N_4O_5$ und Xanthosin, $C_{10}H_{12}N_4O_6 + 2H_2O$, die Riboside des Hypoxanthins und Xanthins, sind aus Pflanzenprodukten durch Hydrolyse noch nicht erhalten worden, wohl aber aus Adenosin bzw. Vernin beim Behandeln mit salpetriger Säure. Sie dürften aber gleich diesen auftreten, vielleicht wie Vernin auch frei, da Enzyme (Nucleosiddesamidasen) gefunden wurden, die aus Vernin und Adenosin Ammoniak abspalten. Diese Enzyme sind allerdings bisher nur im Tierkörper nachgewiesen (Levene, Jones, Schittenhelm u. Wiener 1912).

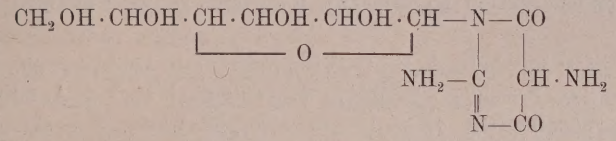
Hexoside der Nucleinbasen. Guanin-d-Glukose, $C_{11}H_{15}N_5O_6$, gewannen Levene und Jacobs (1912) aus der sog. echten tierischen Nucleinsäure (Thymusnucleinsäure). Auch aus einem pflanzlichen Material ist ein solches Hexosid erhalten worden: Adeninhexose, $C_{11}H_{15}N_5O_5$, aus Hefe.[1] Nadeln. F. 206°. Rechtsdrehend in 1 proz. Schwefelsäure.

1) Mandel u. Dunham, Journ. of Biol. Chem. **11**. 85 (1912).

Weiteres siehe bei Nucleinsäuren.

Vicin und Convicin. Im Jahre 1870 fand Ritthausen in Wickenarten (Vicia sativa, V. faba minor) sehr stickstoffreiche Glukoside, die ein größeres Interesse verdienen und die seit einigen Jahren auch tatsächlich von verschiedenen Forschern im Zusammenhang mit der Untersuchung der Nucleoside bearbeitet wurden, nachdem E. Schulze und Trier (1910) anschließend an ihre Arbeit über das Vernin auf die voraussichtliche Natur dieser Verbindungen als Pyrimidinglukoside hingewiesen hatten. Daß die Verbindungen nicht auf die Wicken beschränkt sein dürften, lehrt die allerdings bisher vereinzelt gebliebene Beobachtung E. O. v. Lippmanns (1896), des Vorkommens von Vicin im Rübensaft.

Vicin, $C_{10}H_{16}N_4O_7 \cdot 2H_2O$, weiße Nadeln. Die Hydrolyse liefert Divicin und Glukose.[1] Nach Levene kommt dem Vicin die Struktur zu:



Convicin, $C_{10}H_{15}N_3O_8 \cdot H_2O$, wurde in den Mutterlaugen der Vicindarstellung gefunden (Ritthausen 1881). Bei der Hydrolyse entsteht Alloxanthin. Die Formel ist vielleicht zu verdoppeln. Nach Johnson[2] kann es entweder als Uramilglukosid oder Aminoglukosid der Dialursäure aufgefaßt werden. Diese Anschauung ist noch unbewiesen. Im letztgenannten Falle würde das als Komponente von Glukosiden noch nicht nachgewiesene Glukosamin zu erwarten sein. Das Alloxanthin sollte nach diesem Autor durch spontane Oxydation der Dialursäure sekundär gebildet werden. Convicin kristallisiert in Blättern. Reagiert sauer.

Glukoalkaloide.

Hierher gehören einige Verbindungen von Kohlenhydraten mit eigenartigen stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen (Alkaloide). Keine dieser Verbindungen ist genügend erforscht. Die Art der Zuckerkomponenten ist öfters erkannt. Das Aglykon dagegen ist in keinem Falle in seiner Konstitution näher bekannt, es sei denn, man rechne hierher auch die Glukoside der Purinbasen Caffein und Theobromin. Die Existenz dieser Glukoside ist indessen fraglich. Sie wurden wiederholt angegeben. Das Colanin der Colanuß soll bei der Hydrolyse in Traubenzucker, Caffein und Theobromin sowie in Colarot zerfallen, einer Verbindung, der man

1) S. a. S. 252. Tannhauser u. Dorfmüller, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 1304 (1914) stellten das Kondensationsprodukt der Traubeschen Base mit Glukose dar, um dieses mit Vicin zu vergleichen.

2) Johnson, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 337 (1914).

die Formel $C_{14}H_{18}O_5$ gegeben hat und die als Phloroglucinderivat angesprochen wurde. Das Puringlukosid der Cacaosamen, Cacaonin, soll der Zusammensetzung $C_{60}H_{86}NO_{15}$(?) entsprechen. Bei der Spaltung sollen neben den genannten Purinbasen Glukose und Cacaorot $C_{17}H_{22}O_{10}$ auftreten (Schweitzer 1898). Über die Art der Bindung der Purinbasen ist indessen wenig Sicheres bekannt. L. Reutter[1] hat angegeben, aus Cacaosamen das Cacaorin $C_{16}H_{20}N_8O_6$ gewonnen zu haben, welches bei der Hydrolyse Theobromin und neben einem geringen Niederschlag eine Flüssigkeit lieferte, aus welcher sich ein blutrotes Pulver, Cacaorot $C_{40}H_{60}NO_{27}$, abschied.

Glukoside des Theophyllins und Theobromins sowie anderer Purinkörper sind von E. Fischer und Helferich[2] synthetisch erhalten worden. Sie bilden die Brücke von den eben beschriebenen wichtigen Glukosiden der Nucleinsubstanzen zu den nun folgenden stickstoffhaltigen Verbindungen.

Achillein, $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ (v. Planta 1870), in Achilleaarten, Achillea moschata (Iva, Moschusschafgarbe), wahrscheinlich auch in A. millefolium (gemeine Schafgarbe). Sehr bittere amorphe Masse von eigenartigem Geruch. In Wasser leicht löslich. Hydrolysenprodukte: Achilletin, $C_{11}H_{17}NO_4$, Zucker und aromatische, flüchtige Stoffe.

Moschatin, $C_{21}H_{27}NO_7$, neben dem vorigen in A. moschata. Ist in Wasser kaum löslich.

Glukosid der Sonnenblume[3], $C_{11}H_{19}N_2O_4$(?), in allen grünen Teilen derselben, in den Blättern zu 2—3 %. Es ist amorph, von gelbbrauner Farbe. Bei der Hydrolyse wurde neben Glukose eine dunkle Masse erhalten. Es hat febrifuge Eigenschaften und bedingt die therapeutische Verwendung der Pflanze. Es ist vielleicht mit den beiden obigen Kompositenglukosiden verwandt.

Bakankosin, $C_{16}H_{23}NO_8 \cdot H_2O$, wurde von Laurent (1907) in den Samen der Loganiaceae Strychnos Bakanko gefunden. Es bildet bittere, große Kristalle. Linksdrehend. Wahrscheinlich ungiftig. Die Hydrolyse gibt Glukose und eine Verbindung $C_{10}H_{13}NO_3$ (Bourquelot u. Hérissey 1907, 1908).

Casimirin, $C_{30}H_{32}N_2O_5$, von Bickern 1903 aus Casimiroa edulis (Rutaceen) isoliert. Hygroskopische Nadeln. F. 106°. Neuerdings[4] sind in der gleichen Pflanze gefunden worden: Casimiroin, $C_{24}H_{20}N_2O_8$, farblose Nadeln; inaktiv. F. 196°. $2\,OCH_3$. Casimiroedin, $C_{17}H_{24}N_2O_5$. Nadeln. F. 222°. Linksdrehend.

---

1) L. Reutter, Compt. rend. de l'Acad. Paris **156**. 1842 (1913).
2) E. Fischer u. Helferich, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 210 (1914).
3) Zanotti, Boll. Chim. Farm. **53**. 4. 229 (1914).
4) Power u. Callan, Journ. Chem. Soc. **99**. 1993 (1911).

Carakin, $C_{15}H_{24}N_3O_{15}$(?), in der Frucht des Karakabaumes (Corynocarpus laevigata). Kristallisiert in Blättchen. (Skey 1873). Das Corynocarpin des gleichen Baumes ist vielleicht ein Spaltungsprodukt des Carakins.

Uglow[1] beschreibt eine von Gabrilowitsch als toxisches Prinzip des sogenannten Rauschbrotes isolierte glukosidische Verbindung der Formel $C_{22}H_{44}N_3O_6$ (?).

In verschiedenen Solanumarten treten saponinartige Glukoalkaloide auf, die als Solanin bezeichnet wurden, die miteinander näher verwandt sind, aber nur zum Teil sich identisch erwiesen. Wahrscheinlich sind manche der beschriebenen Solanine Produkte der partiellen Hydrolyse. Das Aglykon Solanidin soll nach Davis (1902) auch frei in den Blättern und jungen Trieben von S. dulcamara auftreten. Solanin ist zuerst von Desfosses (1820) beschrieben worden, der es aus den Beeren des Nachtschattens (Solanum nigrum) gewann.

Solanin, $C_{52}H_{91}NO_{18}$[2], zu ca. 0,012 % in der Kartoffelknolle, reichlicher im Samen, in Keimen und jungen Sprossen. Verdorbene oder gekeimte Kartoffeln verursachen ihres erhöhten Solaningehaltes wegen leicht Übelkeit.[3] Weiße nadelförmige Kristalle, die sehr unscharf schmelzen. Linksdrehend. Bei der Hydrolyse zerfällt es im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{52}H_{91}NO_{18}} + H_2O = \underset{\text{Solanidin}}{C_{34}H_{57}NO_2} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}$$

Nach Hilger und Merkens (1903) liefert die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure auch Crotonaldehyd. Die Solanine sind schwer rein darzustellen. Das Kartoffelsolanin soll von einer ähnlichen Verbindung, dem Solanein begleitet werden, das durch Aufnahme von Wasser in Solanin übergehen kann. Mit dem Solanin der Kartoffel identisch ist jenes von Solanum crispum.

Solacein nennt Masson (1912) das dem Solanin ähnliche Glukoalkaloid von S. dulcamara. Hydrolyse liefert Solanidin und Zucker.

Solanin s, $C_{54}H_{96}N_2O_{18}\cdot H_2O$, aus S. sodomaeum, zerfällt bei der Hydrolyse nach Oddo und Cesaris[4] nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Solanin s}}{C_{54}H_{96}N_2O_{18}\cdot H_2O} = 2\,\underset{\text{Solanidin s}}{C_{18}H_{31}NO} + \underset{\text{d-Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-Galaktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-Methylpentose}}{C_6H_{12}O_5}$$

Die Natur des 3. Zuckers (einer Aldomethylpentose) ist noch nicht sichergestellt. Das Solanidin s besitzt eine OH-Gruppe; der N liegt in der

---

1) Uglow, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **78**. 301 (1914).

2) Heiduschka u. Sieger, Arch. d. Pharm. **255**. 18 (1917).

3) Behre u. Ehrecke, Chem.-Zeitg. **42**. 593 (1918). — J. C. Rothe, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **88**. 1 (1919).

4) Oddo u. Cesaris, Gazz. chim. ital. **41**. I. 490. 534 (1911). — **44**. I. 680. 690 (1914). — **44**. II. 181. 191 (1914).

Imidform vor. Die Zucker sind untereinander und mit den beiden Solanidinresten acetalartig verbunden. Vom Kartoffelsolanin ist es unterschieden durch einen höheren Schmelzpunkt, stärkeres Drehungsvermögen. Es kann auch mit 2 Mol. H_2O kristallisieren.

Solangustin[1], $C_{33}H_{53}NO_7 \cdot H_2O$, in Blättern, Zweigen und Blüten von Solanum angustifolium. Bildet gelbe Kristalldrusen. Wird zu Glukose und das amorphe Solangustidin $C_{27}H_{43}NO_2$ hydrolysiert.

In der lebenden Pflanze kommt vielleicht noch manches Alkaloid in Glukosidform vor. So wird dies z. B. für das Ditaïn der Ditarinde angegeben.

Zwei Pflanzenstoffe wurden früher auch hierher gezählt, die Cathartinsäure und das Glycyrrhizin. Die Cathartinsäure wurde als wirksamer Bestandteil der Sennesblätter (von Cassiaarten) betrachtet. Sie ist offenbar nur ein Gemisch von Anthrachinonglukosiden, durch stickstoffhaltige Verbindungen und Gerbstoffe verunreinigt. In neueren Arbeiten[2] ist sie nicht wiedergefunden worden. Glycyrrhizin ist im reinsten Zustand stickstofffrei. Es ist übrigens kein Glukosid, da es bei der Hydrolyse nicht Zucker, sondern Glukuronsäure abspaltet (Tschirch und Gauchmann 1908). Es wurde früher als das Ammoniumsalz eines sauren Glukosids betrachtet.

Glukoside mit nicht näher bekanntem (stickstofffreiem) Aglykon.

Saponine.

Literatur[3]:

R. Kobert, Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. I. 1916. II. 1917. Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. I. 1903. II. 1904.

Die Bezeichnung Saponin ist durch Gmelin (1819) in die wissenschaftliche Literatur eingeführt worden. So wurden alle „kratzend" schmeckenden und in Wasser wie Seife schäumenden Stoffe genannt. In Deutschland entdeckte Schrader (1808) das erste Saponin. In Frankreich machte sich Bussy (1837) um die Reindarstellung von „Saponin" verdient. Man wußte lange nicht, ob die „Seifenstoffe" verschiedener Pflanzen identisch seien oder nicht. In neuerer Zeit hat besonders R. Kobert die Saponine sehr eingehend erforscht und den Saponinbegriff sehr erweitert. Er zeigte unter anderem, daß selbst eine und dieselbe Pflanze verschiedene Saponine enthalten kann. Ihrer Wirkung nach sind

---

1) Tutin u. Clewer, Journ. Chem. Soc. **105**. 559 (1914).

2) Tschirch u. Hiepe, Arch. d. Pharm. **238**. 427 (1900). — Tutin, Journ. Chem. Soc. **103**. 2006 (1913).

3) In Abderhaldens Biochem. Handlex. Bd. **7**. S. 145—228, 1910, gab Kobert eine Zusammenstellung der Literatur bis 1909. Eine ausführliche Abhandlung über Saponine wird das angekündigte „Handbuch der experimentellen Pharmakologie" noch aus Koberts († 1919) Feder bringen.

die Saponine seit den Urzeiten bekannt und standen und stehen heute noch in Verwendung als Waschmittel, besonders für empfindliche Gewebe, ferner als Fischfangmittel (Fischgifte), als Schaummittel für Getränke, als Arzneimittel (Brechmittel, Wurmmittel, Anregungsmittel der Sekretion). Die wichtigsten Saponindrogen sind Seifenrinde (Quillajarinde) von Quillaja saponaria, Senegawurzel von Polygala Senega, Seifenwurzel von Saponaria officinalis, Seifennüsse von Sapindus Rarak, S. saponaria.

Die Saponine sind komplizierte Glukoside, denen einige charakteristische Eigenschaften zukommen, die aber bei vielen dieser Glukoside zum Teil fehlen, so daß tatsächlich alle Übergänge vorkommen, wodurch viele Glukoside von manchen Autoren als Saponine bezeichnet werden, von anderen aber nicht. Wir werden zunächst jene Glukoside nennen, die dem Saponinbegriff sich am besten unterordnen, dann solche, die immer weiter sich von diesem entfernen.

Als allgemeine Eigenschaften der Saponine können etwa genannt werden: Es sind meist amorphe, in Wasser und Alkohol lösliche Glukoside, die neben hochmolekularen Aglykonen (Sapogeninen) mehrere Zucker als Spaltungsprodukte liefern. Sie reagieren meist neutral, dialysieren schwer, adsorbieren andere Stoffe, lassen sich meist aussalzen; die konzentrierten Lösungen kleben Holz oder Kork zusammen. Sie verhindern fein verteilte Stoffe am Absetzen aus ihren Lösungen. Sie schmecken kratzend, oft bitter; das Pulver reizt zum Niesen. Besonders charakteristisch sind aber: die Fähigkeit beim Schütteln der Lösungen zu schäumen, mit Sterinen kristallisierende Verbindungen zu geben und, durch die hämolytische Wirkung auf Blutkörperchen, giftig zu wirken.

Diesen Gemeinsamkeiten vieler Glieder stehen aber nicht wenige Ausnahmen gegenüber, von denen nur die wichtigsten hier genannt sein mögen. So sind eine ganze Anzahl Saponine im kristallisierten Zustand erhalten worden (s. u.). Diese allein gehören zu den Saponinen, die man bis auf weiteres als chemisch einheitlich betrachten darf. Als am besten bekannt können jene gelten, die gleichzeitig Steride bilden. Dies gilt z. B. für Digitonin, Cyclamin, Dioscin. Die kristallisierten Saponine sind auch gleichzeitig in Wasser fast unlöslich und dadurch leichter isolierbar. Die Löslichkeit in Alkohol bezieht sich meist nur auf verdünnten und heißen. Da man über die Einheitlichkeit der meisten Saponine nichts Sicheres weiß, ist auch in der Mehrzahl der Fälle nicht entschieden, ob die nachgewiesenen verschiedenen Zuckerarten und verschiedenen Nichtzucker nicht einer Mehrheit von weniger hochmolekularen Verbindungen angehören. In mehreren Fällen hat man neuerdings neben neutralen Saponinen auch saure gefunden, die dann in Alkalien löslich sind. Solche saure Saponine neben neutralen findet man nach Kobert im Süßholz, in der Quillajarinde, Senega, Saponaria rubra, Zuckerrübe, Spinat.

Eine besondere Stellung nimmt das schon früher genannte Solanin oder die Solanine ein. Manche bezeichnen es als das einzige stickstoffhaltige und basische Saponin.[1] Es bildet tatsächlich wie die echten Saponine Sterinverbindungen und wirkt auch hämolytisch. Es bildet also zumindest einen Übergang von Alkaloiden bzw. Glukoalkaloiden zu Saponinen.

Bezüglich der zuckerartigen Komponenten ist noch zu sagen, daß sich die Zahl der Fälle rasch vermehrt, in welchen an Stelle eines Zuckers Glukuronsäure nachgewiesen wurde. Vielleicht handelt es sich dabei mitunter um isomere Zuckersäuren (s. S. 121). Außer als Spaltungsprodukt von Glycyrrhizin, des sauren Rübensaponins, des Jegosaponins, ist sie jetzt noch angegeben worden für das Saponin von Yucca filamentosa (Chernoff 1917), des Convallarins, des Rebaudins (Kobert). Von Zuckern sind sehr oft Pentosen, auch Methylpentosen angegeben worden, einigemale auch Galaktose, oft Glukose, vereinzelt auch Fruktose. Winterstein und Maxim[2] geben für Sapindus-Saponin an: Arabinose, Rhamnose, d-Fruktose und d-Glukose, bemerken aber, daß die Abtrennung des Rohrzuckers der Sapindusnüsse (und der Roßkastaniensamen) von den Saponinen schwierig ist.[3]

Der Geschmack der Saponine kann auch verschieden sein. So ist das Dulcamarin, der bittersüße Stoff des Bittersüß, Solanum dulcamara, ein neben Solanin daselbst auftretendes Saponin. Kobert zählt auch die ausgesprochenen Süßstoffe Glycyrrhizin, Eupatorin und Rebaudin zu den Saponinen. Diesen Verbindungen fehlt allerdings die hämolytische Wirkung, aber diese fehlt auch manchen anderen. Kobert hat ungiftige Saponine in den letzten Jahren vielfach in Nahrungs- und Futtermitteln nachgewiesen, wodurch der Chemie der Saponine jetzt auch ein erhöhtes Interesse zugewandt wurde. Übrigens stellte sich nach Kobert beim Glycyrrhizin wie bei anderen ungiftigen Saponinen die hämolytische Wirkung bei den Hydrolysenprodukten (Glycyrrhetinsäure, Sapogenine) ein. Ebenso gibt Kueny (1914) für das Saponin von Phytolacca abyssinica an, daß bei diesem die hämolytische Wirkung im Sapogenin noch gesteigert sei. Sonst ist aber meist das Gegenteil beobachtet worden. Die Sapogenine werden als entgiftete Saponine angesehen, auch die primären Spaltungsprodukte, die sogenannten Anfangssapogenine oder „Pentoside".

Diese Anfangssapogenine enthalten, wie die Bezeichnung „Pentoside" verrät, meist noch Pentosen, während Hexosen leichter abgespalten

---

1) Nach C. A. Jacobson (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 640, 1919) enthält das Alfalfagras ein nicht hämolytisches stickstoffhaltiges Saponin der Formel $C_{27}H_{37}NO_6$.

2) E. Winterstein u. M. Maxim, Helv. Chim. Acta. **2**. 195 (1919).

3) Bezüglich der Angabe von Pentosen, Galaktose und Glukuronsäure ist auf die Untersuchungen von F. Ehrlich hinzuweisen (s. bei Pektinstoffe), wonach die sehr verbreitete Galakturonsäure die genannten Verbindungen vortäuschen kann.

werden. E. Winterstein und Blau[1] haben für die von ihnen untersuchten Saponine (Sapindus, Kastanien) das folgende Schema aufgestellt:

$$\text{Saponin} \rightarrow \begin{cases} \nearrow \text{Harz} \\ \rightarrow \text{Zwischenprodukt} \\ \searrow \text{Glukose} \end{cases} \qquad \begin{cases} \nearrow \text{kristallisiertes Sapogenin} \\ \rightarrow \text{amorphes Sapogenin} \\ \searrow \text{Pentosen} \end{cases}$$

Das Zwischenprodukt ist nicht einheitlich und wird besser als pentosehaltiges Zwischenprodukt, denn als Pentosid bezeichnet. Die Zwischenprodukte sind deshalb nicht einheitlich, weil einerseits die Saponine in der Regel kaum einheitlich sein dürften und weil der gemäßigte Abbau (durch Säuren in der Kälte) neben den Anfangssaponinen auch weitergehende Hydrolysenprodukte entstehen läßt, die man als Endsapogenine bezeichnet hat. Sehr wahrscheinlich kommen alle diese mehr oder weniger weit abgebauten Saponine neben den eigentlichen Saponinen auch natürlich vor. Angegeben wurde ein freies Vorkommen von Caulosapogenin und Caulosapogeninglukosid neben höhermolekularen Saponinen von Power und Salway (1913). Wahrscheinlich werden sich die stark divergierenden Angaben über verschiedene Saponine zum Teil durch diesen Umstand erklären lassen. Dieses gleichzeitige Vorkommen der Spaltungsprodukte ist ja auch bei vielen anderen Pflanzenstoffen nachgewiesen worden. Die Endsapogenine entsprechen oft der Formel $C_nH_{2n-6}O_2$ (Sapogenol) oder $C_nH_{2n-6}O_3$ (Oxysapogenol). Für die Saponine selbst sind von Kobert allgemeine Formeln aufgestellt worden. So entsprechen z. B. Digitonin und einige anderen der Formel $C_nH_{2n-16}O_{28}$. Angenähert lassen sich viele Saponine der Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ einreihen. n bedeutet dabei meist 15—30, doch sind auch weit höhermolekulare Saponine angegeben worden.

Die besonders giftigen Saponine werden meist als Sapotoxine bezeichnet, z. B. Quillajasapotoxin, Sapindussapotoxin, Agrostemmasapotoxin der Kornrade.

Über die Konstitution der Saponine, bzw. der Sapogenine, ist bisher noch sehr wenig bekannt. Daß es sich um wahre Glukoside handelt, dürfte kaum zu bezweifeln sein. Allerdings ist möglich, daß manche Glieder gleichzeitig auch Ester sind, aber Ester von aliphatischen Säuren mit den alkoholischen Anteilen der Sapogenine, was also ohne Einfluß auf die Glukosidnatur wäre. Über diese Verhältnisse ist aber bisher nichts Sicheres bekannt. Die Tatsache, daß bei der Behandlung mit starken Alkalien eine Abspaltung von Essigsäure, Buttersäure, Tiglinsäure beobachtet wurde, spricht vorläufig eher auf wahre Zersetzungsvorgänge, also Abtrennungen von C-C-Bindungen. Bei dieser Behandlung werden die Saponine physiologisch unwirksam. Das Verhalten erinnert an jenes mancher hochmolekularer, esterartiger Alkaloide, wie z. B. der Aconitine.

1) E. Winterstein u. Blau, Zeitschr. f. physiol. Chem. **75**. 410 (1911).

In der Pharmakologie werden öfters die Herzgifte und Saponine ihrer den Alkaloiden ähnlichen Wirkungen wegen diesen letzteren zugezählt. Ob tatsächlich den zusammengesetzten hochmolekularen Glukosiden und Alkaloiden etwas Gemeinsames hinsichtlich der chemischen Struktur eigen ist, kann mangels näherer Erkenntnis der Struktur der betreffenden „Genine" nicht gesagt werden. Man weiß auch nichts Sicheres über die nähere strukturelle Verwandtschaft der Sapogenine untereinander.

Neuerdings ist man wenigstens der Frage näher gekommen, von welchen chemischen Stammsubstanzen die Sapogenine sich ableiten. Winterstein und Blau fanden bei der Zinkstaubdestillation von Sapindus-Sapogenin terpenartige Verbindungen $C_{14}H_{18}$ und $C_{14}H_{20}$; v. d. Haar[1] konnte bei der gleichen Operation aus zahlreichen Sapogeninen (Sesqui-) Terpenkohlenwasserstoffe erhalten, die noch die charakteristische Violettfärbung der Saponine mit Schwefelsäure gaben. Er stellte daraufhin den Satz auf, daß das weitere Studium der Saponine in das Gebiet der Terpenchemie zu verlegen sei.

Winterstein und Maxim (l. c.) haben Sapindus-Sapogenin zu Naphtalinderivaten zu oxydieren vermocht, was mit den Beobachtungen von v. d. Haar insofern in Einklang gebracht werden kann, als ja neuerdings auch bei den Sesquiterpenen solche Beziehungen zum Naphtalin nachgewiesen sind. Sie finden in ihren Beobachtungen eine Bestätigung der Anschauung, daß die Endsapogenine mit den Harzen in Beziehung stehen und verweisen auf die Untersuchungen von Schröter und Mitarbeiter (s. S. 177), die Guajakharzsubstanzen zu Naphtalinabkömmlingen abzubauen vermochten.

Saponine sind bisher in über 300 Pflanzen und in mehr als 70 Pflanzenfamilien nachgewiesen. Über die Identität von Saponinen nichtverwandter Pflanzen ist wenig bekannt. Da es sich meist um amorphe und wohl auch nicht einheitliche Substanzen handelt, die zudem nur in einem kleinen Teil der nachgewiesenen Vorkommnisse auch isoliert und charakterisiert wurden, ist dies leicht begreiflich. Im folgenden werden nur die bekanntesten Repräsentanten dieser Gruppe erwähnt werden. Bemerkt sei noch, daß zwar die Reindarstellung der Saponine meist auf große Schwierigkeiten stößt, daß aber die Gewinnung der Rohpräparate infolge des reichen Gehalts der Drogen oft leicht ist. Wenn vom Saponin eines Materials schlechtweg die Rede ist, so handelt es sich in der Regel um das nicht weiter fraktionierte Gesamtsaponin. Der Saponingehalt der Wurzeln, Rinden, Fruchtschalen usw. schwankt zwischen 4—24 %. In Cereus gummosus fand Heyl (1901) 24 %, in den Fruchtschalen von Sapindus Rarak May (1905) 13,5 %. Ebensoviel enthalten nach Laves (1902) Roßkastaniensamen.

---

1) van der Haar, Biochem. Zeitschr. **76**. 335 (1916).

Kristallisierende Saponine. Cyclamin, $C_{25}H_{42}O_{12}$ nach Plzák (1903), $C_{36}H_{56}O_{18}$ aus dem Cholesterid berechnet. Seit 1830 bekannt. Im Alpenveilchen, Cyclamen europaeum und andern Cyclamenarten. Weißes Pulver von Kristallnadeln; linksdrehend. Hämolytisches Blutgift. Erzeugt Brechdurchfall. Die Hydrolyse liefert nach Plzák: Glukose, eine Pentose und Cyclamiretin, $C_{14}H_{22}O_2$.

Dioscin, $C_{24}H_{38}O_9 + 3H_2O$, in der Wurzel von Dioscorea Tokoro neben dem ebenfalls giftigen Dioscorea-Sapotoxin, $C_{23}H_{38}O_{10}$. Seidenglänzende Nadeln. F. 247—250°. Noch in Verdünnung 1:400 000 hämolytisch.

Sarsasaponin, $C_{44}H_{76}O_{20}$, Parillin, Smilacin (Smilasaponin), letzteres wahrscheinlich ein Gemisch von Sarsasaponin mit amorphen Stoffen. Saponine der Sarsaparillwurzel. Sarsasaponin liefert bei der Hydrolyse Sarsasapogenin, $C_{26}H_{42}O_3$ und 3 Mol. Glukose.[1]

Jegosaponin[2], $C_{55}H_{80}O_{25}$, in den Fruchtschalen von Styrax japonica. Weiße Nadeln. F. 238°. Hydrolyse liefert Glukose, Glukuronsäure, die Sapogenine $C_{33}H_{52}O_6$ und $C_{33}H_{52}O_7$. Mit alkoholischer Lauge werden diese weiter zerlegt in hochschmelzende Alkohole und Tiglinsäure.

Saponin der Bockshornsamen[3], $C_{40}H_{44}O_{21}$, farbloses kristallinisches Pulver; F. 214°. Leicht in Wasser löslich. Die Hydrolyse liefert neben Glukose ein unlösliches, amorphes Sapogenin,

Melanthin, Melanthinsäure nach Kobert, $C_{20}H_{32}O_7$ (?), das in Wasser unlösliche, mikrokristallinische Saponin des Schwarzkümmels (Nigella sativa).

α-Hederin[4], $C_{42}H_{66}O_{11}$, neben ganz ähnlichen Glukosiden, die ebenfalls aus α-Hederagenin, Rhamnose und Arabinose sich zusammensetzen, in den Blättern des Efeus (Hedera helix). Farblose, in Wasser unlösliche Nädelchen, von schwach saurem Charakter. Das α-Hederagenin, $C_{31}H_{50}O_4$, ist ein Lacton und gibt bei der Zinkstaubdestillation ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Seine Formel läßt sich auflösen in: $(OH)_2 \cdot (C_{15}H_{24})_2 \begin{matrix} CO \\ | \\ O \end{matrix}$.

Über Digitonin usw. siehe Herzgiftglukoside.

Amorphe Saponine. Verbascumsaponin, $C_{68}H_{104}O_{40}$, Rosenthaler 1901. In den Früchten von Verbascum sinuatum (Scrophulariaceae), einem uralten Fischfangmittel der Naturvölker. Ähnliche Saponine sind auch in den Früchten von Verbascum phlomoides und V. thapsiforme enthalten, aber nicht in den von diesen Pflanzen stammenden Flores Verbasci der Pharmakopöen. Bei der Spaltung mit Säuren entsteht ein dem Digitogenin wahrscheinlich isomeres Verbascum-Sapogenin, außerdem

1) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **105**. 201 (1914).
2) Asahina u. Momoya, Arch. d. Pharm. **252**. 56 (1914).
3) Wunschendorff, Journ. Pharm. et Chim. (7.) **20**. 183 (1919).
4) v. d. Haar, Arch. d. Pharm. **250**. 424 (1912).

Glukose. Pentosen wurden nicht nachgewiesen. Das Saponin bildet ein weißes amorphes Pulver.

Quillajasäure, $(C_{19}H_{30}O_{10})_2$ oder $(C_{18}H_{30}O_{10})_2$, das saure Saponin der Quillajarinde (Quillaja Saponaria), ist noch nicht ganz rein erhalten worden. Quillajasapotoxin, $C_{68}H_{104}O_{40}$, das länger bekannte, giftigere und in größeren Mengen (bis 9 %) auftretende Saponin der Quillajarinde. Beide geben ein gleiches Anfangssapogenin, $C_{33}H_{52}O_{10}$, ferner Galaktose und Pentose.

Das Saponin der Kornrade (Agrostemma githago) wurde früher als einheitlich angesehen und Githagin oder Agrostemmin genannt. Nach Brandl (1908) enthalten Embryo und Keimlappen der Samen Agrostemmasäure, $C_{114}H_{180}O_{60}$ und Agrostemmasapotoxin, $C_{76}H_{120}O_{40}$, die die gleichen Hydrolysenprodukte, Sapogenin, eine Säure, Glukose, Galaktose und wahrscheinlich Arabinose liefern.

Die Cotyledonen der Roßkastanie enthalten nach Masson (1918) die Saponine Aesculin- und Aescuininsäure. Ihr Gemenge bildet das von früheren Autoren Argyrescin oder Aphrodescin genannte wirksame Prinzip der Samen. Nach Winterstein und Blau (1911) liefert das Roßkastaniensaponin bei der Spaltung Sapogenin, Arabinose, Glukose und Fructose.

Die Saponine von Sapindus sind von Winterstein, Blau und Maxim (1911, 1919) untersucht worden. Die Hydrolyse liefert Arabinose, Rhamnose, Fructose und Glukose. Das Sapogenin, $C_{18}H_{28}O_3$, liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Dinitronaphtalin, mit Permanganat 1,8-Naphtaldehydsäure.

Die Blätter der Araliaceae Polyscias nodosa enthalten nach v. d. Haar (l. c.) 4 Saponine der homologen Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$, $C_{22}H_{29}O_3(OH)_7$ bis $C_{25}H_{35}O_3(OH)_7$. Die Alkalischmelze lieferte wie bei Sapindussaponin Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure.

Assamin, $C_{60}H_{92}O_{30}$, Halberkann (1909), amorphes, gelbweißes, hygroskopisches Pulver, in den Samen von Thea chinensis var. assamica.

Nahrungsmittelsaponine. Zur Erzeugung schäumender Getränke wurden vielfach Saponine benützt, deren Anwendung wegen ihrer Giftigkeit als bedenklich bezeichnet werden muß. Durch die Untersuchungen Koberts sind dagegen eine ganze Anzahl von Nahrungs-, Futter- und Kaffeeersatzmitteln von Natur aus als saponinhaltig erkannt worden; doch handelt es sich hierbei meist um harmlose Vertreter der Saponingruppe. Das von Smolenski (1910) aus Abfallprodukten der Zuckerfabrikation gewonnene Glucuronid, $C_{28}H_{44}O_8$, wie er es nannte, gibt bei der Hydrolyse eine „Rübenharzsäure“ und Glukuronsäure. Nach Kobert (1914) handelt es sich um ein Galakturonid, welches als saures Saponin neben einem neutralen in Blättern, Samen und Knollen der Zuckerrübe auftritt. Für Menschen sind solche Saponine enthaltende geröstete

Zuckerrübenschnitzel ungefährlich, doch sollen Fische auch gegenüber diesen Saponinen sehr empfindlich und die Schädlichkeit der Abwässer der Zuckerfabriken auf diese Stoffe zurückzuführen sein.[1] Zwei ähnliche Saponine wie in den Rüben fand Kobert in Spinatarten. Auch Mangold ist saponinhaltig.

Über den Saponingehalt von Kriegsersatzmitteln berichtete Kobert folgendes[2]: Die Samen der Reismelde[3] enthalten 7 % Saponine, die man durch Ausziehen mit heißem Wasser gewinnen kann und die ein Waschmittel liefern, das auch als Gewürz und Arzneimittel gebraucht werden kann. Die Lupinen enthalten entgegen anderen Angaben niemals auch nur kleinste Mengen Saponine. Unter den Kaffeeersatzmitteln fand E. Koch (1917) ein neutrales und ein saures Saponin in den gerösteten und ungerösteten Samen des Spörgels (Spergula arvensis). Sie wirken zwar hämolytisch, sind aber für den Menschen unschädlich. Ebenso sind unschädlich die aus gerösteten Crocuszwiebeln, gerösteten Bucheckern und Roßkastanien hergestellten Getränke, wegen der geringen Mengen wenig schädlicher Saponine, die sie enthalten. Anders steht es mit gerösteten Kornradesamen, da deren Saponine für den Menschen sehr giftig sind und durch den üblichen Röstprozeß nur eine unvollkommene Entgiftung derselben stattfindet.

Saponinartige Süßstoffe.[4] Glycyrrhizin, $C_{44}H_{64}O_{19}$ nach Tschirch und Gauchmann[5], der Süßstoff der Süßholzwurzel von Glycyrrhiza glabra, kommt auch in einigen anderen Leguminosen und weiteren Pflanzen vor. Es ist eine mehrbasische Carbonsäure, die als K- und Ca-Salz in der Pflanze auftritt. Bei der Hydrolyse werden 2 Mol. Glukuronsäure abgespalten und es bleibt die Glycyrrhetinsäure, $C_{31}H_{45}O_3(OH)_2 \cdot COOH$ zurück, die nach Tschirch ein Naphtalinderivat sein dürfte. Vielleicht kann man auch diesen Umstand für die Saponinnatur des Glycyrrhizins sprechen lassen. Es ähnelt den Saponinen in der Fähigkeit, schäumende Lösungen zu bilden, die Benetzbarkeit anderer Stoffe zu erhöhen, zur Expektoration anzuregen, kolloidale Lösungen zu bilden; auch wird es von einem neutralen Saponin begleitet, wie manche andere saure Saponine. Die freie Säure, die als Glycyrrhizinsäure zu bezeichnen ist, bildet ein gelbes, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver; optisch inaktiv. Das Kaliumsalz schmeckt noch in 20000facher Verdünnung rein süß.

---

1) Nach F. Schulz, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen, **41**. 3 (1916), ist die Verdünnung der Abwässer so groß, daß das Rübensaponin ohne Wirkung bleibt.

2) Kobert, Chem.-Zeitg. **42**. 245 (1918).

3) Über die Saponine von Chenopodium Quinoa s. Gonnermann, Biochem. Ztschr. **97**. 24 (1919).

4) R. Kobert, Ber. d. pharm. Ges. **25**. 162 (1915).

5) Tschirch u. Gauchmann, Arch. d. Pharm. **247**. 121 (1909).

Eupatorin wurde früher ein nicht näher untersuchter Bitterstoff von Eupatoriumarten genannt. Rasenack[1] nannte so den Süßstoff von Eupatorium Rebaudianum, der der Formel $C_{42}H_{70}O_{20} + H_2O$ entsprechen soll. Nach Kobert (l. c.) ist daneben als saures Saponin des Rebaudin enthalten, welches wie Glycyrrhizin ein Glucuronid darstellt. Auch andere Eupatoriumarten enthalten je ein neutrales und ein saures Saponin. Eu. Rebaudianum dient in Paraguay zur Versüßung des Paraguay-Tees. K. Dieterich[2], der das Rebaudin auffand, hielt es für das K- oder Na-Salz des Eupatorins. Es wird als 150—180mal süßer als Rohrzucker bezeichnet. Eupatorin wie Rebaudin wirken wie ihre Sapogenine hämolytisch.

Saponinartige Herzgiftglukoside. Diese Glukoside haben neben ihrer spezifischen physiologischen Wirkung auch hinsichtlich des chemischen Aufbaues manches Gemeinsame. Sie umschließen einige echte Saponine, wie Digitonin, andere stehen den typischen Saponinen sehr nahe. Die am besten bekannten Vertreter liefern bei der Hydrolyse eigentümliche, sonst nicht vorkommende Zuckerarten (s. S. 128 u. 132). Daß auch die Aglykone („Genine") einander näher stehen dürften, als man bisher annahm, ist durch die Arbeiten von Windaus und Hermanns (1915) klar geworden. Sie scheinen ein ganz ähnliches Kohlenstoffskelett zu enthalten und sich hauptsächlich durch den Sauerstoffgehalt zu unterscheiden. Wir haben die Reihe:

Antiarigenin	$C_{21}H_{28}O_5$	Digitaligenin	$C_{22}H_{30}O_3$
Digitoxigenin	$C_{22}H_{32}O_4$	Cymarigenin (Strophantidin)	$C_{23}H_{30}O_5$
Genin von Kiliani (1951)	$C_{22}H_{32}O_6$		

Einzelne, wie Antiarigenin, Digitoxigenin sind Lactone (Oxylactone) und mit den Sterinen insofern verwandt, als auch sie die Liebermannsche Cholestolprobe geben.[3]

Einen tieferen Einblick in die Konstitutionen dieser Genine hat man noch nicht gewonnen, da es selbst bei den am häufigsten untersuchten Verbindungen der Digitalis bisher nur gelungen ist, kleine Bruchstücke des Moleküls mit bereits bekannten Verbindungen zu identifizieren. Eine Beziehung zu höhermolekularen Terpenkörpern wird vermutet.

Digitalisgruppe. In den Samen und Blättern des roten Fingerhutes (Digitalis purpurea), aber auch anderer Digitalisarten, besonders reichlich in D. feruginea treten die als zum Teil sehr wertvolle Heilmittel geschätzten Glukoside auf, über deren Individualität viel gestritten

1) Rasenack, Arb. Kais. Gesundh. **28**. 420 (1908).

2) K. Dieterich, Pharm. Zentralhalle **50**. 435 (1909).

3) Auch ein Herzgift des Tierreichs, das Krötengift, Bufotalin, ist ein Glukosid, dessen Genin ein Oxylacton ist und die Cholestolprobe gibt (Wieland u. Weil, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 3315, 1913).

wurde. Besonders eingehend sind sie von Kiliani (seit 1890) studiert worden.[1]

Als echte Saponine können die drei folgenden Verbindungen betrachtet werden:

Digitonin, $C_{54}H_{92}O_{28}$ oder $C_{55}H_{94}O_{28}$ ($C_{55}H_{90}O_{26} + 2H_2O$). Schmiedeberg 1875. Das kristallisierte Produkt von Kiliani löst sich noch nicht in 600 T. Wasser. Linksdrehend. Die Säurehydrolyse gibt nach Kiliani 2 Mol. Glukose, 2 Mol. Galaktose und Digitogenin $C_{30}H_{48}O_6$ oder $C_{31}H_{50}O_6$. Das aus dem Cholesterid regenerierte Digitonin gilt als das reinste bisher erhaltene Saponin. Es hat keine Herzwirkung; wird therapeutisch nicht verwendet.

Gitin[2] liefert hydrolysiert Digitogenin und Galaktose. Lange Nadeln. F. 260°. Unwirksam. Gitonin[3], $C_{49}H_{80}O_{23}$, aus wässerigem Holzgeist in Kristallen mit 7 Mol. H_2O (Kiliani 1916). Bildet ein Cholesterid. Hydrolyse: Gitogenin, Galaktose, eine Pentose.

Digitalin, $C_{35}H_{56}O_{14}$, kann kristallisiert erhalten werden. In Wasser schwer löslich. F. 217°. Starkes Herzgift. Hydrolyse: Digitaligenin, $C_{22}H_{30}O_3$, Glukose und Digitalose.

Digitalein, weiße hygroskopische Masse, Herzgift.

Das kristallisierte Digitalin-Arnaud ist wie das Digitophyllin vielleicht identisch mit dem wirksamsten Digitalisstoff, dem

Digitoxin, $C_{34}H_{54}O_{11}$. Dünne Prismen. Die Hydrolyse liefert nach Kiliani (1896): $C_{34}H_{54}O_{11} + H_2O = C_{22}H_{32}O_4 + 2\,C_6H_{12}O_4$

Digitoxin — Digitoxigenin — Digitoxose.

Ein Nebenprodukt des Digitoxins-Merck enthält ein Glukosid $C_{34}H_{52}O_{12}$, das bei der Hydrolyse in das Genin $C_{22}H_{32}O_6$ und 2 Mol. Digitoxose gespalten wird (Kiliani 1915). Das von Kraft[4] beschriebene Gitalin ist ein Gemenge.[5] Gitalin-Böhringer enthält die Verbindung Anhydrogitalin, $C_{33}H_{52}O_{12}$, spaltbar in das Genin $C_{21}H_{30}O_5$ und Digitoxose (Kiliani 1915).

Weitere glukosidische Herzgifte. Cymarin[6], $C_{30}H_{44}O_9$, in der Wurzel des kanadischen Hanfs (Apocynum cannabinum), von A. androsemifolium und A. venetum. F. 130—138°. Ungemein bitter; von digitalisähnlicher Wirkung (Impens 1913, Kuroda 1914). Lacton; kann mittels Alkalien in die unwirksame Cymarinsäure, $C_{30}H_{46}O_{10}$, übergeführt

1) Übersicht der Arbeiten Kilianis siehe Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 1613 (1918); ferner Kiliani, ebd. **52**. 209 (1919); **53**. 240 (1920).

2) Kraft, Schweiz. Wochschr. f. Chem. u. Pharm. **49**. 161 (1911).

3) Windaus u. Schneckenburger, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 2628 (1913).

4) Kraft, Arch. d. Pharm. **250**. 118 (1912).

5) Kiliani, Arch. d. Pharm. **252**. 13 (1914). — Rosenthaler, Schweiz. Apoth.-Zeitg. **52**. 349 (1914).

6) Windaus u. Hermanns, Ber. d. d. chem. Ges. **48**. 979 (1915).

werden. Die Säurehydrolyse liefert neben dem Zucker Cymarose (Methyläther der Digitoxose, das Cymarigenin $C_{23}H_{30}O_5 \cdot H_2O$, welches mit dem Strophantidin aus k-Strophantin identisch ist, ebenso mit den früher als wirksame Substanzen des kanadischen Hanfs isolierten Verbindungen Cynotoxin von Finnemore (1909) und Apocynamarin von Moore (1909).

In Strophantusarten (Apocyneen), besonders in deren Samen, finden sich voneinander etwas abweichende glukosidische Herzgifte, die je nach der Abkunft bezeichnet werden: k-Strophantin, $C_{36}H_{54}O_{15} + 3\ H_2O$ nach Windaus und Hermanns (1915), in den Samen von Strophantus Kombé. Feines Kristallmehl. F. 178° (wasserfrei). Wird zerlegt in k-Strophantidin (Cymarigenin s. o.) und Methylstrophantobiosid. h-Strophantin oder Hispidus-Strophantin, $C_{38}H_{58}O_{15}$ (?). Neutrales, mikrokristallinisches Pulver. F. 179°. Sehr giftig. Als noch giftiger wird das g-Strophantin, $C_{30}H_{46}O_{12}$, bezeichnet, das in Strophantus gratus auftritt und auch als Ouabain bezeichnet wird, da es mit dem Glukosid von Acocanthera Ouabaio und anderer Acocanthera-Arten identisch sein soll. Nach K. Klein[1] ist aber der Ouabain von Hoffmann-La Roche giftiger als das g-Strophantin von Merck und Strophantin-Böhringer, die untereinander keinen wesentlichen Unterschied in der Wirkungsstärke zeigen. Weitere Strophantine sind e-(Emini)Strophantin, n-(Nicholsoni) Str. usw. Auch das Glukosid des Shashi-Pfeilgifts gehört hierher. Ähnliche Glukoside sind in den Blättern von Nerium oleander enthalten: Oleandrin, Neriin, Nerianthin; in der Rinde das Rosaginin.[2]

Adonin, $C_{24}H_{40}O_9$, amorphes, sehr bitter schmeckendes Pulver aus Adonis amurensis. Wirkt ähnlich, aber schwächer wie das Adonidin, $C_{25}H_{40}O_{10}$, aus Adonis vernalis, A. aestivalis, A. Cupaniana. Gelbes, amorphes, sehr bitteres Pulver; herzlähmend.

Seiner pharmakologischen Wirkung nach gehört auch das Adeniin, $C_{19}H_{28}O_8$, zur Digitalisgruppe, obwohl es nicht glukosidischer Natur sein soll. Es wurde von Leprince[3] aus der westafrikanischen Apocyneae Adenium Hongkel gewonnen. Hellgelbe, amorphe Substanz. F. 84—85°.

Coronillin, $(C_7H_{12}O_5)_n$, in den Samen von Coronilla-Arten (Leguminosen). Gelbes Pulver. Die Cruciferen Cheiranthus Cheiri und Erysimum aureum führen die Herzgifte Cheiranthin (Reeb 1898) bzw. Erysimin, $(C_4H_7O_2)_n$ (?) (Schlagdenhaufen und Reeb 1900).

Helleborein, $(C_{21}H_{34}O_{10})_3$[4], in der Wurzel und Blättern von Helleborus niger, in geringerer Menge auch in H. viridis und H. foetidus. Süßlich schmeckende Nadeln. Hydrolyse liefert neben Glukose, Arabinose,

1) K. Klein, Zeitschr. exp. Path. u. Therap. **17.** 127 (1915).
2) Neuere Literatur s. Straub, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. **82.** 327 (1918).
3) Leprince, Bull. d. Scienc. Pharmac. **18.** 337 (1911).
4) Sieburg, Arch. d. Pharm. **251.** 154 (1913).

Essigsäure, ein saures und ein neutrales Helleboretin. Letztere dürften Terpenradikale enthalten. Es wird von dem narkotisch wirkenden Helleborin, $C_{36}H_{42}O_6$ (?), begleitet. Nadeln.

Movrin, $C_{42}H_{68}O_{25}$ (?), Herzgift der Samen von Bassia longifolia, die die Mowrahbutter liefern. Hämolytisches Saponin. Hydrolyse gibt neben Fruktose und Arabinose ein Sapogenin, das sich zerlegen läßt in die kristallisierende Movragensäure, $C_{19}H_{28}O_5$, und die amorphe Movrageninsäure, $C_{19}H_{30}O_6$. Movrin wird von einem sauerstoffreicheren, schwer löslichen Saponin begleitet, das bei der Hydrolyse ebenfalls zwei Sapogenine, darunter Movrageninsäure, liefert.[1]

Antiarin, das wirksame Prinzip im Milchsaft des javanischen Giftbaums, (Antiaris toxicara) Pfeilgift. Besteht aus zwei isomeren Glukosiden, $C_{27}H_{40}O_{10}$ mit 4 bzw. 3 Mol. Wasser. Die Hydrolyse liefert Antiarigenin, $C_{21}H_{28}O_5$, und Antiarose bzw. Rhamnose.[2]

Glukoside des Maiglöckchens (Convallaria majalis). Convallamarin, $C_{23}H_{44}O_{12}$ (?), kristallinisch, sehr bitter, starkes Herzgift. Linksdrehend. Hydrolyse: Convallamaretin und ein Gemisch von Zuckern, Glukose, Galaktose, Methylpentose (Votoček und Vondraček 1903, 1905). Convallarin, $C_{25}H_{38}O_9 + H_2O$.[3] Amorph. Herzgift. Hydrolyse liefert Zucker und das kristallisierende Convallaretin, $C_{19}H_{28}O_4 \cdot H_2O$, das wahrscheinlich ein Ester ist.

Vernonin, $C_{10}H_{24}O_7$ (?), in der Wurzel von Vernonia nigritiana (Compositae). Heckel u. Schlagdenhaufen (1888). Cerberin, $C_{27}H_{40}O_8$, in den Samen von Cerbera-Arten. Kristalle; F. 191°. Bitter. (Plugge 1893) Periplocin, $C_{30}H_{48}O_{12}$, Rinde und Blätter von Periploca graeca (Asclepiadaceae). Nadeln; F. 205°. Rechtsdrehend. Hydrolyse: Periplogenin, $C_{24}H_{34}O_5$, und Glukose. Herzgift wie die vorigen.

Verschiedene Glukoside mit nicht näher bekanntem Aglykon. Glukoside der Meerzwiebel (Scilla maritima). Scillain (v. Jarmerstedt 1879), Scillitin, $C_{17}H_{25}O_6$ (?) (Kopaczewski 1914). Beide werden als hellgelbe Pulver beschrieben; sehr bitter und giftig. Eine weniger giftige, diuretisch wirkende Substanz wurde als Scillidiuretin bezeichnet (Kopaczewski). Xanthoscillid, ein in gelben Nadeln kristallisierendes Glukosid, F. 117–118°, soll die reine Form des Scillins von E. Merck (1879) sein.[4] Scillain soll bei der Hydrolyse außer Glukose noch Buttersäure und Isopropylalkohol liefern. n-Propylalkohol

1) Spiegel, Ber. d. d. pharm. Ges. **28.** 100 (1918). — Moore, Baker-Young und Sowton, Pharm. Journ. (4) **29.** 364 (1909).

2) Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. **46.** 667. 4029 (1913).

3) Lindner, Monatsh. f. Chemie. **36.** 257 (1915). — Nach Kobert (Ber. d. d. pharm. Ges. **25.** 162, 1915) ist im Convallarin des Handels noch ein saures saponinartiges Glukosid enthalten, Convallarinsäure.

4) E. Buschmann, Arch. d. Pharm. **257.** 79 (1919).

ist neben Glukose und dem „Genin“ Uzaridin als Spaltungsprodukt des Uzarins, $C_{75}H_{108}O_{30} + 9\ H_2O$, der Uzarawurzel angegeben worden.[1]

Aus der großen Zahl der gelegentlich beschriebenen, oft nicht einmal analysierten Glukoside seien die folgenden analysierten und etwas besser charakterisierten herausgehoben und nach Pflanzenfamilien geordnet angeführt.

Gymnospermae, Taxaceae. Taxicatin, $C_{13}H_{22}O_7 + 2\ H_2O$, Nadeln. In Blättern und jungen Zweigen der Eibe (Lefebre 1907).

Pinaceae. Pinipikrin, $C_{22}H_{36}O_{11}$, Kawalier 1853. In den grünen Teilen mancher Coniferen. Gelbe, amorphe bittere Masse, die bei der Hydrolyse neben Glukose Ericinol, $C_{10}H_{16}O$, liefern soll. Nach Thal (1883) soll Ericinol auch bei der Spaltung des für Ericaceen angegebenen Glukosids Ericolin auftreten. Power und Tutin (1907) haben aber das Ericolin nicht auffinden können und halten das Ericinol der Ericaceen für weiter nichts als Furfurol, das Thal aus den Kohlehydraten des Blätterextrakts bei Einwirkung der Säure erhalten haben dürfte.

Angiospermae. Monocotylae. Gramineae. Avenein, $C_{14}H_{20}O_8$, aus Hafer von Schützenberger (1878) gewonnen. Gibt bei der Hydrolyse Glukose und einen nach Vanille riechenden Stoff, ist also offenbar mit Glucovanillin identisch (s. a. S. 190).

Iridaceae. Pikrocrocin, $C_{38}H_{66}O_{17}$ (?), Prismen, F. 75°, im Safran; soll bei der Hydrolyse neben Glukose ein Terpen liefern. Nach Pfyl und Scheitz (1908) enthält der Safran auch ein kristallisierendes Glukosid, das neben einem Terpen Fruchtzucker bei der Spaltung liefert.

Dicotylae. Saxifragaceae. Hydrangin, $C_{34}H_{25}O_{11}$, in der Wurzel von Hydrangea arborescens. Nadeln, F. 235°. Hydrolyse: Glukose und harzartige Substanz.

Rosaceae. Sakuranin, $C_{22}H_{24}O_{10} + 4\ H_2O$, in der Rinde von Prunus pseudocerasus. Nadeln, F. 210°. Bitter. Hydrolyse: Glukose und Sakuranetin, $C_{16}H_{14}O_5$ (Asahina 1908).

Leguminosae. Baptisin, $C_{26}H_{32}O_{14} + 9\ H_2O$, Pseudobaptisin, $C_{27}H_{30}O_{14} + 4\ H_2O$, Baptin. Kristallisierende Rhamnose-Glukoside der Wurzel von Baptisia tinctoria. Lupinid (Lupinin), $C_{29}H_{32}O_{16} + 7\ H_2O$, in den Samen von Lupinus luteus (E. Schulze und Barbieri 1878). Ononin, $C_{25}H_{26}O_{11}$, Pseudoononin, $C_{24}H_{24}O_{11}$, Onon, $C_{29}H_{32}O_{12}$; Glukoside der Hauhechelwurzel (Ononis spinosa). Ononin kristallisiert, F. 210°; wird durch Säurehydrolyse zu Glukose und einer Formylverbindung gespalten, die ihrerseits weiter in Ameisensäure und Ononetin zerlegt werden kann (v. Hemmelmayer 1901 — 1904); s. a. Kobert, Saponinsubst. 1916. Ononid ist offenbar Glycyrrhizin.

---

1) W. Hennig, Arch. d. Pharm. **255.** 382 (1917). — L. Kofler, ebd. **255.** 580 (1917) Siehe auch Greenish, Holmes, Pharmac. Journ. **105.** 474, 507 (1920).

Rutaceae. Murrayin, $C_{18}H_{22}O_{10}$, fluoreszierendes Glukosid der Blüten von Murraya exotica. Nadeln; F. 170°.

Coriariaceae. Coriamyrtin, $C_{15}H_{18}O_5$ (?), giftiges Glukosid der Blätter und Früchte von Coriaria-Arten. Tutin, $C_{17}H_{20}O_7$, in der Tutupflanze und andern Coriaria-Arten. Giftig. Kristalle. F. 208°. (Easterfield u. Aston 1901.)

Cornaceae. Aucubin, $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O$, in allen Teilen von Aucuba japonica (Bourquelot u. Hérrisey 1902), in verschiedenen Garrya-Arten (Lesure 1910), ferner in vielen Plantagoarten (Plantaginaceae!) (Bourdier 1907). Ungiftig. Nadeln. Hydrolyse: Glukose und Aucubigenin.

Pirolaceae und Ericaceae. Ericolin s. o. Andromedotoxin, wahrscheinlich identisch mit Asebotoxin, die als Glukoside betrachtet werden. Verbreitet bei Ericaceen wie Andromeda-, Rhododendron-Arten. Giftig, daher auch der von den betreffenden Blüten stammende Honig giftig. In Andromeda japonica und Kalmia latifolia daneben das Glukosid Asebotin, $C_{24}H_{28}O_{12}$.

Loganiaceae. Loganin, $C_{25}H_{34}O_{14}$ (?), Kristalle. In den Früchten von Strychnos nux vomica (Dunstan u. Short 1883).

Gentianaceae. Gentiopikrin, $C_{16}H_{20}O_9 + {}^1/_2\,H_2O$, Bitterstoff der Enzianarten, in G. lutea, G. purpurea, G. Pneumonanthe, G. Asclepiadea, G. Punctata, Swertia perennis, Chlora perfoliata (Bourquelot u. Bridel 1910—1914). Kristalle; F. 122°. Lacton. Hydrolyse: Glukose und Gentiogenin, $C_{10}H_{10}O_4$. Gentiamarin, $C_{16}H_{20}O_{10}$, in der Wurzel von G. lutea, liefert ebenfalls Glukose. Durch den Xylosegehalt sind bemerkenswert: Gentiin, $C_{25}H_{28}O_{14}$, ebenfalls in der Wurzel des gelben Enzians (Tanret 1905). Mikroskopische gelbliche Nadeln. Hydrolyse: Gentienin, $C_{14}H_{10}O_5$, Glukose, Xylose. Gentiacaulin, $C_{47}H_{60}O_{29}$ (?), in der Wurzel von G. acaulis (Bridel 1913). Goldgelbe, süßlich schmeckende Nadeln. Hydrolyse: Gentiacaulein, Glukose, Xylose. Menyanthin, bitteres Glukosid von Menyanthes trifoliata.

Apocynaceae. Plumierid (Agoniadin), $C_{21}H_{26}O_{12}$, bitteres Glukosid von Plumiera-Arten. Nadeln. Hydrolyse: Glukose, Methylalkohol und braunes, amorphes Genin. Thevetin, bitteres, narkotisches Gift der Samen von Thevetia nereifolia.

Asclepiadaceae. Vincetoxin, $C_{50}H_{82}O_{20}$ (Kubler 1908); in der Wurzel von Vincetoxicum officinale und Asclepias curassavicae. Hellgelbes Pulver. Condurangin, $C_{40}H_{60}O_{16}$ (Kubler 1908), amorph. In der Condurangorinde.

Verbenaceae. Verbenalin, $C_{17}H_{25}O_{10}$, Bourdier 1908. Besonders in den Blüten von Verbena officinalis. Nadeln. Bitter, ungiftig Hydrolyse: Glukose und phenolartige Verbindung $C_{11}H_{15}O_5$.

Labiatae. Teucrin, $C_{21}H_{24}O_{11}$, in den Blättern von Teucrium fruticans. Nadeln (Oglialoro 1879).

Scrophulariaceae. Curangin, bitteres, kaum giftiges, amorphes Glukosid von Curanga amara (Boorsma 1899). Unter den Spaltungsprodukten ist Rhamnose nachgewiesen. Linarin und Pectolinarin, $C_{50}H_{50}O_{25}$ bzw. $C_{50}H_{54}O_{27}$, Klobb 1908, in der Blüte des Leinkrauts, Linaria vulgaris.

Rubiaceae. Cephalantin, $C_{22}H_{34}O_6$, in der Rinde von Cephalanthus occidentalis. Amorph, sehr bitter, giftig. Hydrolyse: Glukose und Cephalantein, $C_{16}H_{28}O_3$ (Mohrberg, Dissertat. Dorpat 1891). Calmatambin, $C_{19}H_{28}O_{13} + 2\,H_2O$, in der Rinde des Calmatambabaums (Canthium glabrifolium). Nadeln. Hydrolyse: Glukose und Calmatambetin, $C_{13}H_{18}O_8$ (Pyman 1917). Chinovin, $C_{30}H_{48}O_8$ (?), verbreitet in verschiedenen Chinarinden. Außerdem angegeben für die Rinde von Esenbeckia febrifuga (Rutaceae) und die Tormentillwurzel (Rosaceae). Bitteres, kristallinisches Pulver. Wird gespalten zu Chinovose (s. d.) und Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$.

Cucurbitaceae. Bryonin, sehr bitteres, ungiftiges Glukosid der Zaunrübenwurzeln (Bryonia dioica und B. alba). Hellgelbe Kristalle. Hydrolyse: Glukose, Bryogenin, Fettsäuren, flüchtige, aldehydähnliche Verbindung. Daneben das noch weniger untersuchte Bryonidin. Wirkt lähmend (Jensen 1914). Colocynthin, bitteres Glukosid der Frucht von Citrullus colocynthis, wahrscheinlich auch jener der Pseudocoloquinte von Cucumis trigonus. Kristalle. Wird nach Naylor und Chappel (1907) hydrolysiert zu Glukose, Colocynthein und Elaterin. Power und Moore (1910) geben nur letzeres an, kein Colocynthin. Elaterin ist nach Berg (1910) neben Glukose ein Spaltungsprodukt des Glukosids Elaterinid von Ecballium elaterium. Nach Power und Moore[1] besteht das Elaterin des sog. „Elateriums" aus zwei Verbindungen, von denen die α-Verbindung unwirksam ist und auch in der Coloquinte auftritt, während das β-Elaterin die wirksame Substanz des Elateriums darstellt.

Compositae. Zichorienglukosid von Nietzki (1876), $C_{32}H_{34}O_{19} + 4^1/_2\,H_2O$, in den Blüten von Cichorium intybus. Nadeln. Wird hydrolysiert zu Cichorigenin und Zucker. Cnicin, $C_{40}H_{74}O_{20}$ (?), von Cnicus benedictus, Bitterstoff, soll identisch sein mit dem Centaurin von Centaurea-Arten. Gelbes, amorphes Pulver. Nach Keegan (1903) handelt es sich nicht um eine einheitliche Verbindung. Als Spaltungsprodukte waren angegeben worden: Zucker, eine flüchtige Verbindung und ein harzartiger Rückstand. Ähnliche Hydrolysenprodukte soll auch der glukosidische Bitterstoff des Wermuts (Artemisia Absinthium), das Absinthiin, geben. Seidenglänzende Nadeln. F. 68°. Auch nachgewiesen in Artemisia

1) Power u. Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 1985 (1909).

arborescens (Schimmel 1908) und Ambrosia artemisifolia (Nelson und Crawford 1914).

Die weite Verbreituug der Glukoside im Pflanzenreich ist in den letzten Jahren besonders durch die sogenannte biologische Methode Bourquelots (1901) nachgewiesen worden. Diese beruht darauf, daß man zu Pflanzenextrakten Emulsin zusetzt und sodann die Veränderung der optischen Aktivität der untersuchten Lösung, sowie jene des Reduktionsvermögens studiert. Auf Grund dieser quantitativen Bestimmungen gelang in zahlreichen Fällen der Nachweis durch Emulsin spaltbarer Glukoside, in einigen Fällen auch deren Isolierung, so z. B. jene des Taxicantins und Verbenalins (s. o.), des Erythaurins (Hérissey u. Bourdier 1908) in Erythraea centaurium (Gentianaceae), des Scabiosins[1], der Wurzel von Scabiosa succisa (Dipsacaceae), des Loroglossins[2] von Loroglossum hircinium und anderen Orchideen (Orchis Simia, Ophrys aranifera[3]). Bourquelot u. Bridel fanden in allen untersuchten (18) Orchideenarten verschiedener Gattungen derartige durch Emulsin hydrolysierbare Glukoside. Bourquelot u. Hérissey[4] konnten nach der gleichen Methode nachweisen, daß das Cumarin in Melilotusarten (Leguminosae) und im Waldmeister (Rubiaceae) in Form von d-Glukose-Glukosiden auftritt. Unter 281 von Bourquelot und seinen Mitarbeitern untersuchten Phanerogamen wurden 205 als glukosidhaltig erkannt. Aus 56 dieser Pflanzen wurden die betreffenden Glukoside isoliert, von denen sich einige (s. o.) als bisher unbekannt erwiesen.

Anhang.

Convolvulaceen-Glukoside.

Im Milchsaft mancher Convolvulus- und Ipomea-Arten treten Harze auf, die sich pharmakologisch durch ihre abführende Wirkung und chemisch durch eigentümliche Komponenten auszeichnen. Die drastische Wirkung ist an amorphe Substanzen gebunden, die bei der Hydrolyse eine Reihe von Fettsäuren und Zuckerarten liefern. Die Harze selbst hat man als Glukoresine bezeichnet, ihre charakteristischen Bestandteile als (Convolvulaceen-)Glukoside, obwohl es nicht sicher ist, ob es sich um Glukoside oder esterartige Verbindungen handelt. Dem Jalapin wurde die Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$ zugesprochen, dem Convolvulin die Formel $C_{37}H_{50}O_{16}$ (Spirgatis u. Mayer) bzw. $C_{54}H_{96}O_{27}$ (Höhnel, van Rijn). Es ist aber, wie besonders Power u. Rogerson[5] fanden, anzunehmen, daß es sich

1) Bourquelot u. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. **170.** 486 (1920).

2) Bourquelot u. Bridel, ebd. **168.** 701 (1919) — **170.** 631 (1920).

3) Delauney, ebd. **171.** 435 (1920).

4) Bourquelot u. Herissey, ebd. **170.** 1545 (1920) — Bourquelot, ebd. **171.** 423 (1920).

5) Power u. Rogerson, Journ. Amer. Chem. Soc. **32.** 80 (1910). — Journ. Chem. Soc. **101.** 1 (1912).

bei diesen Verbindungen um Gemische handle. Das Molekulargewicht der Verbindungen könnte daher ein wesentlich niedrigeres sein. Andererseits ist bemerkenswert, daß sich Convolvulin und Jalapin den Saponinen ähnlich verhalten[1] und damit doch von recht komplexer Zusammensetzung sein könnten. Sie wirken hämolytisch, sind Fischgifte, schäumen beim Schütteln. Auch nach der Hydrolyse mit verdünnten Säuren bleiben die abführende und die saponinartigen Wirkungen wenigstens teilweise bestehen, was auf noch wirksame „Anfangssapogenine" zurückgeführt wird.[1]

Convolvulin (Rhodeoretin, von Buchner als Jalapin bezeichnet) in den Wurzelknollen der echten Jalape von Ipomea purga. Aus dem Harz der Knollen wurden als bemerkenswerte Zucker isoliert: Rhodeose, Jsorhodeose, ferner Glukose und Rhamnose. Als bemerkenswerte Säuren: Methyläthylessigsäure, Decylensäure, Oxylaurinsäure, Convolvulinolsäure, $C_{15}H_{30}O_3$.

Jalapin, identisch mit Scammonin und Orizabin, im Scammoniumharz der Wurzel von Convolvulus scammonia, im Wurzelharz der falschen Jalape von Ipomea orizabensis. Als charakteristische Zucker sollen Rhodeose und eine Methyltetrose auftreten; als charakteristische Säuren Methyläthylessigsäure, α-Methyl-βoxybuttersäure, Jalapinolsäure, $C_{16}H_{32}O_3$ (Konstitution s. Power u. Rogerson 1912.) In verwandten Convolvulaceen wurden ähnliche oder identische Drastika gefunden: Isoconvolvulin oder Pharbitisin in Pharbitis Nil (Ipomea hederacea) Ipomein in Ipomea panduratus, ferner Turpethin (I. Turpethum), Tampicin (I. simulans, Tampicowurzel).

Esterartige Verbindungen.

Wir wollen unter solchen nach der S. 297 gegebenen Erläuterung die Verbindungen der organischen (Carbon-)Säuren mit Hydroxylverbindungen bzw. Aminoverbindungen verstehen. Die ersteren sind die allgemein als Ester (Gmelin) bezeichneten Verbindungen; die Vereinigungsprodukte von Säuren mit Aminen werden Säureamide genannt. Zwischen diesen beiden, in der organischen Chemie sonst getrennten Gruppen, bestehen tatsächlich gewisse Übergänge, die ihre Zusammenfassung unter der Bezeichnung esterartige Verbindungen rechtfertigen. Die neuere Forschung hat in den Depsiden und den Estoliden Verbindungen näher kennen gelehrt, die als Anhydride von Phenol- bzw. Oxycarbonsäuren erkannt wurden. Durch die Bindung der phenolischen oder alkoholischen Hydroxylgruppe eines Moleküls mit dem Carboxyl

1) Heinrich, Biochem. Ztschr. **88.** 13 (1918).

eines nächsten entstehen aus gleichartigen oder ähnlichen Komponenten aufgebaute Substanzen, die chemisch zwar zu den Estern noch zu zählen sind, deren Beziehung aber zu den wichtigsten Säureamiden, die in der Natur gebildet werden, den Peptiden, bzw. den Eiweißstoffen, schon in der Namengebung hervorgehoben worden ist. Denn Estolide soll doch sicher soviel wie peptidähnliche Ester bedeuten und der Name Depside ist von E. Fischer (1913) für peptidartig aufgebaute Gerbstoffe (von δεψειν = gerben) gewählt worden.

Ester.

Die natürlichen Verbindungen, die durch den Zusammenschluß von Säuren mit Alkoholen zu hydrolytisch spaltbaren Verbindungen gekennzeichnet sind, gehören recht verschiedenartigen Gruppen von Pflanzenstoffen an. Die Zahl der theoretischen Möglichkeiten ist eine recht große, da schon der alkoholische Anteil, je nachdem er eine ein- oder mehrwertige Verbindung, ein aliphatischer, hydroaromatischer, aromatischer, heterocyklischer Alkohol, bzw. Phenol, Alkamin ist, der Verbindung einen wesentlich andern Charakter erteilt. Ähnliches gilt von der sauren Komponente. Nun kommt noch hinzu, daß sich am Aufbau Alkoholsäuren beteiligen können, daß sich gleichartige und ungleichartige, zwei oder auch mehrere Komponenten zusammenschließen können. Viele dieser Möglichkeiten findet man bei den Pflanzenstoffen realisiert. Im allgemeinen ist aber zu sagen, daß man die Mehrzahl der Alkohole und Säuren nur vereinzelt in Esterform aufgefunden hat und daß die weitaus größte Zahl der natürlichen Ester ganz bestimmten, in ihrem Aufbau nur in gewissen engen Grenzen variierenden Gruppen von Verbindungen angehören. Nur diese Gruppen können uns hier näher interessieren. In den vorhergehenden Kapiteln ist darauf stets hingewiesen worden, wenn die betreffenden Pflanzenstoffe auch in Esterform auftreten. Hier werden wir an diese verschiedenen Verbindungstypen nur zu erinnern haben und ein wenig Ergänzendes und Zusammenfassendes hinzufügen.

Die Zahl der Ester von biochemischem Interesse ist nicht unwesentlich vermehrt durch die Rolle, die eine unorganische Säure, die Phosphorsäure, bei ihrem Aufbau spielt. Die zweckmäßige Gruppierung dieser Phosphorsäureester kann uns die Aufgabe erleichtern, einen allmählichen Übergang von den Glukosiden über die verschiedenen Gruppen der Ester zu den Peptiden und Eiweißstoffen zu konstruieren. Da aber für einen solchen Übergang eine natürliche Grundlage nur teilweise gegeben ist, wird die folgende Anordnung keinem einheitlichen Einteilungsprinzip folgen können.

Wir beginnen mit der Zusammenstellung verschiedener mehr oder weniger einfach zusammengesetzter Ester, um einmal den Esterbegriff an solchen deutlich zu veranschaulichen und um diese physiologisch un-

bedeutenden Verbindungen gemeinsam abzutun. Daran schließen wir jene Verbindungen, die den Glukosiden am nächsten stehen, Verbindungen von Zuckern mit aromatischen Carbonsäuren, bzw. Phenolcarbonsäuren und deren esterartigen Kupplungsprodukten, den Depsiden. Die Besprechung der Gluko-Depside, als welche einige der wichtigsten Gerbstoffe erkannt wurden, zieht jene der noch weniger gut erforschten Gerbstoffe nach sich.

Zucker und zuckerähnliche Verbindungen paaren sich mit der Phosphorsäure; zu wahren Kohlenhydratphosphorsäuren, wie sie im Prozesse der alkoholischen Gärung entstehen, wie sie im Moleküle der Nucleinsäuren formiert sind. Von großer Bedeutung sind Phosphorsäureester mehrwertiger Alkohole, des Inosits (Phytinsäure) und des Glycerins. Letztere Verbindung, die Glycerinphosphorsäure, bildet das vermittelnde Glied zwischen den drei Hauptgruppen der natürlichen Ester, die man sowohl von chemischen, wie analytischen und physiologischen Gesichtspunkten ausgehend, aufstellen kann.

In den bisher genannten Verbindungen bedingt das Vorherrschen wasserlöslicher Komponenten mit meist nur teilweise geschlossenen Säure- und Alkoholgruppen, es bedingt der Kohlenhydratrest vor allem, den Charakter der wasserlöslichen, infolge aktiver Gruppen noch mehr oder weniger chemisch reagierender, salzbildender usw. Pflanzenstoffe. An die Glycerinphosphorsäure müssen wir aber nun naturgemäß deren Fettsäure- und Cholinester anschließen. In den Lecithinen haben wir nun durch den gegenseitigen Verschluß aller aktiver Gruppen chemische wenig aktive, durch das Überwiegen des „fetten“ Charakters nur mehr in den Fettlösungsmitteln lösliche Verbindungen. Diese beiden Faktoren bleiben auch für die biochemische Rolle bei allen jenen Verbindungen von entscheidendem Einfluß, in welchen die hochmolekularen Fettsäuren das Charakterbild des ganzen Moleküls bestimmen. Mit anderen Worten: Wir leiten von der Glycerinphosphorsäure über deren Fettsäureester (Lecithine) zu den übrigen Lipoiden, das heißt fettähnlichen Verbindungen über. Zu diesen Lipoiden sind neben den Fettsäuren selbst, ferner hochmolekularen aliphatischen Alkoholen und überhaupt allen Verbindungen, bei welchen aliphatische Reste von hohem Atomgewicht dominieren, noch die Sterine zu zählen, dann aber auch alle zusammengesetzten Verbindungen dieser einfachen Pflanzenstoffe. Da die Esternatur der Verbindungen ohnehin die Löslichkeit in Fettlösungsmitteln begünstigt, so wird auch bei den aus niedermolekularen Komponenten aufgebauten Estern durch den Zusammenschluß derselben, die Fettlöslichkeit auf Kosten der Wasserlöslichkeit erhöht. Man wird daher zu den Lipoiden, da dies ein vornehmlich analytischer Begriff ist, auch manche der eingangs erwähnten Ester zu zählen haben, soweit sie sich bei der Extraktion im sogenannten „Rohfett“ vorfinden. Die Hauptmenge

der Lipoide bilden aber fast immer die „Fette", das heißt das Gemisch der Triglyceride und neben ihnen wieder Fettsäureverbindungen, wie Fettsäureverbindungen der Sterine und der „Wachsalkohole", die Wachse. Im Anhang zu den Wachsen seien die erst seit kurzem bekannten Estolide genannt, peptidähnlich verbundene, hochmolekulare Oxysäuren, ihrem analytischen und physiologischen Charakter nach Wachse, ihrem chemischen Bau nach Zwitter zwischen Lactonen (innere Ester, einfache Verbindungen) und den aus Aminosäurenketten aufgebauten Peptiden.

An die Glycerinphosphorsäure läßt sich ungezwungen das Cholin in seinen natürlichen Esterformen anschließen. Von den Cholinestern aber führt der Weg zu den Estern anderer Alkamine. Wir sind so bei den noch zu besprechenden zusammengesetzten Alkaloiden angelangt. Es fehlen einzig nur noch jene wenigen Alkaloide, welche infolge der säureamidartigen Verkettung der Komponenten den natürlichen Übergang zur nächsten Hauptgruppe vermitteln. Hier aber ist noch einer Verbindung mit der ihr zukommenden Ausführlichkeit zu gedenken, des Chlorophylls. Da wir hier nur auf den chemischen Bau der Verbindungen abstellen, ist eine Einreihung an dieser Stelle wohl zu begründen. Das Chlorophyll leitet zu den Amiden zwanglos hinüber, gibt aber gleichzeitig den beiden letztgenannten Gruppen der Ester einen vermittelnden Abschluß. Denn das Chlorophyll ist einmal selbst ein Wachs, also auch ein Lipoid, andererseits durch seine stickstoffhaltige, heterocyklische, alkaloidartige Farbstoffkomponente auch eine Art Alkaloidester. Mehr noch als diese aber leitet es zu jenen Verbindungen von ebenfalls höchster biochemischer Bedeutung über, die man schlechtweg als Eiweißstoffe bezeichnet und die, wie schon öfters bemerkt, den Charakter von zusammengesetzten Säureamiden besitzen: das Chlorophyll (oder besser die Chlorophylle a und b) ist selbst ein Säureamid, insofern man saure und basische (stickstoffhaltige) Gruppen in innerer Bindung (Lactam) anzunehmen hat.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch bei Eiweißstoffen in allerdings ganz untergeordnetem Maße Esterbindungen vorkommen. Diesbezügliche Beobachtungen hat man bisher allerdings erst bei den verhältnismäßig einfach konstituierten Protaminen des Tierkörpers gemacht. Bei der Hydrolyse des Clupeins (Goto 1902) und Salmins[1] wurde eine Zunahme der Acidität festgestellt, welche im letzteren Falle zum Teil auf das Freiwerden der Hydroxylpruppe des Serins zurückgeführt wurde. Es wurde angenommen, daß das Serin im intakten Molekül mittels seines Alkoholrestes esterartig mit der Carboxylgruppe einer andern Aminosäure verknüpft sei.

1) M. Nelson-Gerhardt, Zeitschr. f. physiol. Chem. **105**. 265 (1919).

Verschiedene einfacher gebaute Ester.

Allgemeine Ester-Formel: $R \cdot CO \underset{OH}{\overset{\vdots}{-}} O \cdot R_1$ (H)

Über Ester des Methylalkohols s. S. 45 u. 97. Ester des Äthylalkohols s. S. 99. Den dort erwähnten Estern können noch zugefügt werden der Ester der p-Cumarsäure (s. S. 199) und jene der in pathologischen Fällen beobachteten (Iso-) Chinolincarbonsäure (s. S. 241). Abgesehen von den durch die Art der Verarbeitung des Untersuchungsmaterials bedingten Irrtümern (s. S. 99), kann das natürliche Auftreten von Äthylalkohol oder dessen Derivaten wie Ester usw. auch durch seine sekundäre Bildung in Prozessen analog der gewöhnlichen Gärung vorgetäuscht werden. Vielleicht gehört bereits der eben genannte Fall der Chinolincarbonsäureester hieher; vielleicht auch die von Wolfrum und Pinnow[1] beschriebene Äthylzitronensäure, Zitronensäuremonoäthylester, $C_8H_{12}O_7$, kleine Prismen, F. 108—109°, aus Zitronensaft gewonnen. Der Buttersäureäthylester hat den Geruch der Ananasfrucht. Die Ester der einfachsten Alkohole (Fuselalkohole) mit niedern Fettsäuren sind offenbar Naturprodukte, zumindest als Nebenprodukte der alkoholischen Gärung. Sie dürften nicht nur am Bukett der Weine, sondern auch vieler wohlriechender Früchte und Blüten beitragen, doch ist ihr Auftreten selten sicher nachgewiesen. So ist nach Kleber (1913) der Duft der Bananen auf Amylacetat zurückzuführen. Das Isoamylacetat wird als Birnäther bezeichnet, der Isovaleriansäure-Isoamylester als Äpfeläther usw. Auf das natürliche Auftreten dieser Ester wird aus der Ähnlichkeit des Geruchs der künstlich erzeugten Ester (gewöhnlich Fruchtäther oder Fruchtessenzen genannt) und der Früchte geschlossen.

Von Interesse sind besonders jene Fälle, in welchen gleichartige Säuren und Alkohole zusammentreten, wie im eben genannten Falle des sogenannten Äpfeläthers oder bei dem von Smith (1915) beschriebenen Vorkommen des Buttersäurebutylalkoholesters im Öl von Eucalyptus Perriniana. Diese Fälle sind besonders bei den hochmolekularen Komponenten häufig (Wachse) und deuten auf die Bildung dieser Verbindungen im Sinne der Reaktion von Cannizzaro (s. S. 71) hin. Hingewiesen sei auch an dieser Stelle an die verschiedenen ähnlich konstituierten Alkohole, Aldehyde und Säuren, die Curtius und Franzen[2] bei der Wasserdampfdestillation von Blättern erhalten hatten.

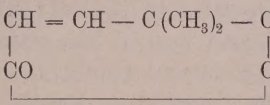
Die Ester der Essigsäure sind so verbreitet, daß die Abspaltung von Essigsäure bei der Hydrolyse zu wenig bemerkenswert ist, um

1) Wolfrum u. Pinnow, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**. 144 (1915).

2) S. Seite 107 u. 110. — Neuerdings fanden Franzen und Wagner (Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1920) das Gemisch ungesättigter Alkohole, das früher in Hainbuchen- und Edelkastanienblättern nachgewiesen worden war, in weiteren 40 geprüften Pflanzenarten.

acetylierte Pflanzenstoffe bereits als zusammengesetzte zu bezeichnen (s. S. 46 u. 93). Hinzuzufügen wäre noch der Hinweis auf das Vorkommen von Acetaten weiterer Terpenalkohole (Myrtenolacetat im Myrtenöl, Sabinolacetat im Öl von Juniperus sabina, Tanacetylacetat im Artemisia- und Wermulöl, Acetat des Doremol im Ammoniakgummiöl) und sterinartiger Alkohole (Lupeolacetat im Milchsaft von Alstonia Scholaris, im Gadongwachs, Ultée 1915). Wahrscheinlich ist ferner das Vorkommen von esterartig gebundenen Essigsäureresten bei Sapogeninen und ähnlichen hochmolekularen Aglykonen von Glukosiden.

Ein acetyliertes Lacton ist der Bitterstoff der Blätter von Hyptis pectinata, das Hyptolid[1], $C_{18}H_{26}O_8$, weiße Nadeln, F. 89°, rechtsdrehend, mit neutraler Reaktion in Wasser schwer löslich. Konstitution:



Weitere Säureester siehe besonders bei Buttersäuren, Valeriansäure, Angelika- und Tiglinsäure; Benzoësäure, Zimtsäure, Veratrumsäure. Die aromatischen Säuren sind vielfach an Harzalkohole gebunden und bilden so esterartige Bestandteile von Harzgemischen. Sie beteiligen sich auch am Aufbau der

Glucocarbonsäuren (Acylierte Kohlenhydrate).

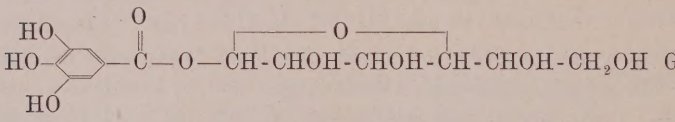
Siehe auch die Bemerkungen S. 297, 304, 363. Wenn man bei der Hydrolyse von zusammengesetzten Verbindungen sowohl Zuckerarten als Säuren, bzw. Verbindungen mit Säureresten, antrifft, so sind folgende Fälle möglich:

1. Es handelt sich überhaupt um keine direkte Verbindung der Säure mit dem Kohlenhydrat, wenigstens nicht vermittelst der charakteristischen Säure-(Carboxyl-)Gruppe. Solches ist vielleicht bei manchen hochmolekularen „Glukosiden" der Fall, doch sind wir bei diesen (Saponine usw.) über die Anordnung der Spaltprodukte noch zu wenig orientiert. Wir kennen aber einige wenige Fälle einfacher gebauter Glukoside, wo diese beiden Möglichkeiten verwirklicht sind. So sind z. B. Gaultherin, Primulaverin allerdings Ester, aber bloße Methylalkoholester, die Säure (Salicylsäure usw.) ist eben durch die Veresterung gebunden, die Verbindung erhält durch die Vereinigung des Zuckers mit dem Phenolrest der aromatischen Säure im wesentlichen den Charakter eines Glukosids. Im Populin ist überhaupt keine direkte Bindung zwischen

1) K. Gorter, Bull. Jard. Bot. (3) **1**. 327 (1919). — Auch der Giftstoff der Kröte ist als ein (Di-)Acetylester eines Lactons erkannt worden; dieses Bufotalin genannte Gift, $C_{26}H_{36}O_6$, ist aber polycyklisch gebaut. Siehe H. Willand, Sitzungsber. Bayr. Akademie **1920**. 329.

Zucker und Säure vorhanden; hier vermittelt der einerseits an den Zucker, andererseits an die Benzoësäure gebundene Salicylalkohol die Verbindung von Säure und Kohlenhydrat. Etwas ähnliches dürfte auch für die sogenannten Cerebroside (s. dort) gelten.

2. Die Säure ist mit ihrer charakterischen Carboxylgruppe mit der Aldehydgruppe des Zuckers in Form eines Anhydrids des Halbacetals vereinigt. Wir haben es hier mit einem Zwitter zwischen Glukosid und Ester zu tun, mit einem Ester-Glukosid. Glucogallin, $C_{13}H_{16}O_{10}$, wurde 1902 von Gilson neben dem als Tetrarin bezeichneten Produkt im chinesischen Rhabarber aufgefunden. Kleine Kristalle. F. 200°. Seine Konstitution ist jetzt durch den künstlichen Aufbau aus Gallussäure und β-Glukose sichergestellt worden.[1] Es erscheint danach als die 1-Galloyl-β-glukose (β-Glukose-1-galloat) und ist die erste natürliche Acylglukose, deren Säurerest in der Stellung 1 (Aldehyd) sich befindet. Sie ist auch von Interesse wegen der Beziehungen zu den Gerbstoffen der Tanninklasse. Die gleiche Konstitution hatten Feist und Haun[2] ihrer Glucogallussäure zugesprochen, die im türkischen Tannin vorkommen soll. Doch haben E. Fischer und Freudenberg[3] keine Anzeichen für das Auftreten dieser Verbindung, bzw. von Monogalloylglucosen überhaupt vorgefunden.



Glucogallin.

3. Die Carbonsäure liefert mit den alkoholischen Gruppen der Zucker wahre Ester. Die einfachsten Verbindungen dieser Art sind das Vaccinin und die Dibenzoylglucoxylose.

Vaccinin[4], $C_{13}H_{16}O_7$, aus Preiselbeeren (Vaccinium vitis idaea), Moos- und Krankenbeeren. Früher für identisch mit Arbutin gehalten (Claasen 1885). Farbloser Sirup von bitterem und kratzendem Geschmack. Rechtsdrehend. Die Hydrolyse liefert Benzoësäure und d-Glukose. Daß es ein wahrer Ester ist, geht daraus hervor, daß die Aldehydgruppe frei ist. (Reduktion von Fehlingscher Lösung, Hydrazonbildung.)

---

1) E. Fischer u. Bergmann, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 1760 (1918).

2) Feist u. Haun, Arch. d. Pharm. **251**. 468 (1913). — Siehe auch Feist, Chem. Ztg. **1921**. Nr. 40.

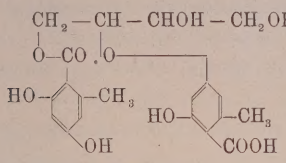
3) E. Fischer u. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 2485 (1914). — Das neben dem Glucogallin vorkommende Tetrarin, dem die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_{12}$ zukommen soll, kleine Kristalle, F. 204°, wäre, falls es sich tatsächlich als einheitlicher Körper erweisen sollte, viel komplizierter zusammengesetzt, da die Hydrolyse außer Gallussäure und Glukose noch Zimtsäure und einen nicht näher erkannten Körper von aldehydischen Eigenschaften lieferte, das Rheosmin, $C_{10}H_{12}O_2$.

4) Griebel, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**. 241 (1910).

Dibenzoylglucoxylose[1], $C_{25}H_{28}O_{12}$, in Blüten und Zweigen von Daviesia latifolia. Farblose Nadeln mit 1 Mol H_2O. F. 147—148°. Äußerst bitter. Daneben eine isomere Verbindung.[2] F. 173—174°.

Im türkischen Tannin sollen nach Feist und Haun auch mehrfach acylierte (galloylierte) Glukosen vorkommen, Di-, vielleicht auch Trigalloylglukosen usw. Nach den Ausführungen E. Fischers (s. unten) ist dies fraglich und vorläufig schwer überprüfbar. Da man bei diesen Verbindungen meist nicht mit Sicherheit angeben kann, ob es sich nicht um Gemische handelt, in denen auch Verbindungen von Anhydriden der Gallussäure mit Zuckern vorkommen, ist es angezeigt, die Polygalloylglukosen gemeinsam mit dem Tannin zu besprechen, das im wesentlichen aus durch Digalloylgruppen acyliertem Traubenzucker besteht und damit den Typus der Glucodepside vertritt. Ehe nun diese besprochen werden, müssen die Depside selbst erst erwähnt werden, die, soweit man sie bisher näher erkannt hat, zumeist den Flechtenstoffen zugehören.

Eine eigenartige Verbindung, die zwischen den Flechtendepsiden und den Glucodepsiden der Tanninklasse steht, ist allem Anscheine nach der Flechtenstoff Erythrin, $C_{20}H_{22}O_{10}$, in verschiedenen Rocellaarten. Nach Zerner[3] kommt ihm nicht die Struktur eines Erythritesters der



Lecanorsäure (s. unten) zu, sondern es ist ein Ester und gleichzeitig Äther des vierwertigen Alkohols Erythrit mit 2 Mol Orsellinsäure, wobei die Verteilung der Hydroxyle, die an der Bindung teilnehmen, noch unsicher wäre. Kristallisiert mit 1 Mol H_2O. F. 146—148° (wasserfrei). Beim Kochen mit Wasser oder Lauge entsteht das sehr bittere Pikroerythrin, $C_{12}H_{16}O_7$, F. 158°.

Depside und Glucodepside.

(Flechtenstoffe und Gerbstoffe.)

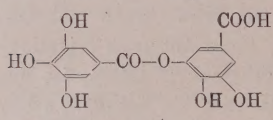
Literatur:

K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen[4] Gerbstoffe. 1920.
E. Fischer, Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe. 1908—1919. Zusammenfassende Vorträge: Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 3253 (1913). — **52**. 809 (1919).
J. Dekker, Die Gerbstoffe, botanisch-chemische Monographie der Tannide. 1913.
M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. 1910.

Die Depside sind Anhydride von Phenolcarbonsäuren, die durch Kupplung der Carboxylgruppen mit Phenolresten verschiedener Moleküle

1) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **105**. 767. 1062 (1914).
2) Tutin, ebd. **107**. 7 (1915).
3) Zerner, Monatsh. f. Chem. **35**. 1021 (1914).
4) Über synthetische Gerbstoffe siehe Grasser, Synthetische Gerbstoffe, ihre Synthese, industrielle Darstellung und Verwendung. 1920.

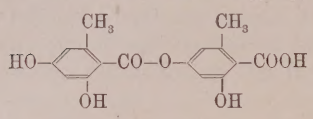
gleichartiger oder ungleichartiger Verbindungen entstehen. Näher erforscht sind bisher nur synthetische und natürliche Didepside. Als Typus eines solchen Didepsids sei die m-Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_9$, genannt, mit



m-ständigen Säureresten, die insofern ein besonderes Interesse beansprucht, als sie es ist, die als Acylierungsprodukt des Traubenzuckers den Gerbstoff par excellence, das Handelstannin bildet. Durch die Untersuchungen von E. Fischer und seinen Schülern sind die dem Tannin nahestehenden Gerbstoffe als Glucodepside erkannt wurden, also als durch Depsidreste veresterte Glukosen. Die Zahl der bisher näher untersuchten natürlichen Depside und Glucodepside ist noch recht klein, daher man allgemeines nur mit Vorsicht aussagen kann. Soviel scheint indessen festzustehen, daß man (zuckerfreie) Depside vornehmlich als charakteristische Inhaltsstoffe der Flechten vorfindet, während die komplizierteren Zuckerester gewissen Gerbmaterialien, besonders den „pathologischen" Gallen und Knoppern eigentümlich sind. Das Beispiel der Chlorogensäure zeigt aber bereits, daß man auch unter den bisher als Gerbsäuren bezeichneten Stoffen einfache Depside antreffen wird und daß sich am Aufbau natürlicher Depside nicht ausschließlich aromatische Säuren beteiligen. Es seien zunächst die Flechtendepside genannt.

Flechtendepside. Über Flechtenstoffe s. S. 204, 206, 268. Die hier genannten Depside sind Verbindungen der S. 204 angeführten Flechtensäuren.

Lecanorsäure, $C_{16}H_{14}O_7$, eine sehr verbreitete Flechtensäure, entdeckt 1842 von Schunck in Lecanoriaarten. Sie ist eine p-Diorsellinsäure. Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O. F. 166°.



Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$, Methyläther der Lecanorsäue, ist ein gemischtes Anhydrid der Orsellin- und Evernsäure. In Everniaarten. Prismen. F. 168°. Die isomere Ramalsäure begleitet die Evernsäure in Ramalina pollinaria. Farblose Prismen. F. 180°.

Barbatinsäure (Rhizonsäure), $C_{19}H_{20}O_7$, in Usnea barbata und anderen Usneaarten. F. 186°. Sie ist als Depsid der Betorcinolcarbonsäure und ihres Monomethyläthers (Rhizoninsäure) aufzufassen.

Divaricatsäure, $C_{21}H_{24}O_7$, in Evernia divaricata und E. illyrica. Depsid der Divarincarbonsäure und ihres Monomethyläthers.[1]

Gyrophorsäure, $C_{32}H_{28}O_{14}$, verbreitete Flechtensäure in Umbilicaria, Gyrophora, Ochrolechia, Parmelia, Pertusaria u. a. Ist nicht, wie angenommen wurde, isomer mit Lecanorsäure, sondern ein Tetradepsid der Orsellinsäure.[2]

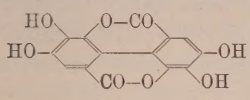
1) O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. (2) **83**. 22 (1910).

2) E. Fischer u. H. O. L. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 505 (1914). — O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. (2) **92**. 425 (1915).

Chlorogensäure, $C_{16}H_{18}O_9$, ein Depsid der Kaffeesäure und der Chinasäure.[1] Sie ist als der gerbstoffartige Bestandteil der Kaffeebohnen zu betrachten. Ob sie sonst noch im Pflanzenreich auftritt, ist fraglich. Gorter hatte sie allerdings in nicht weniger als 98 ostindischen Pflanzen, darunter allen Araliaceen angegeben, doch ist die von ihm angewendete Reaktion auch der Kaffeesäure eigentümlich (Charaux 1910) und v. d. Haar[2] fand diese vermeintliche Chlorogensäurereaktion, die offenbar auf der Bildung von Dioxystyrrol aus Kaffeesäure beruht, nicht einmal bei europäischen Araliaceen, den Epheu ausgenommen. Gorter erkannte bereits (1908) die Spaltungsprodukte, nicht aber die wahre Konstitution der Chlorogensäure. Er faßte sie, zusammen mit der als Coffalsäure bezeichneten Verbindung und anderen Substanzen, als Bestandteil der sogenannten Kaffeegerbsäure auf, die nach älteren Angaben auch in verschiedenen anderen Pflanzen (Maté, Brechnüsse u. a) vorkommen sollte. Nach K. Freudenberg ist diese vermeintliche Kaffeegerbsäure aus der Literatur zu streichen. Sie war früher auch als Glukosid der Kaffeesäure aufgefaßt worden.

Neuerdings hat F. Czapek[3] die silberreduzierende Substanz der Laubblätter isoliert und sie als eine komplexe aromatische Säure von Depsidcharakter beschrieben. Als leicht oxydable Verbindungen können die Polyphenole und die Polyphenolcarbonsäuren zu hydrolytisch nicht mehr spaltbaren höhermolekularen Komplexen zusammentreten. In den Gerbstoffen, die sich von der Gallussäure ableiten, findet man bisweilen frei oder an Zucker gebunden die Ellagsäure, bzw. Luteosäure, die trotz ihrer nach unserer Definition einfachen Natur doch hier erst zu erwähnen sind.

Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, in Galläpfeln 1828 von Chevreul entdeckt. Der Name ist durch Umkehrung des Wortes Galle gebildet. Sie ist die



sogenannte „Blume" der „Pyrogallol-Gerbstoffe" (Nierenstein). Sie kommt nur in den türkischen Galläpfeln vor, hier zum Teil wahrscheinlich an Zucker gebunden. Sie, bzw. ihr Hydrat, die Luteosäure, ist ein Spaltungsprodukt der Ellagengerbsäure, die für Divi-Divi-Schoten, Myrobalanen und andere Gerbmaterialien angegeben wurde. Nach Nierenstein[4] ist die Ellagengerbsäure, $C_{26}H_{28}O_{19} + 3\,H_2O$, ein Diglukosid der Luteosäure, $C_{14}H_8O_9$. Ellagsäure entsteht aus Gallussäure, Gallussäureestern oder Tannin durch Oxydation in alkalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff. Sie bildet ein gelbliches Pulver, das über 300° unter teilweiser Zersetzung sublimiert,

1) K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 232 (1920).
2) A. W. van der Haar, Pharm. Weekblad **57**. 194 (1920).
3) F. Czapek, Ber. d. bot. Ges. **38**. 246 (1920).
4) M. Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **43**. 1267 (1910).

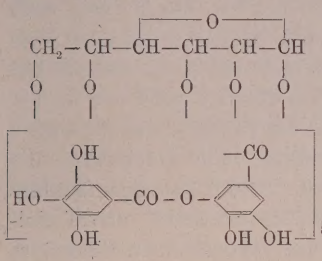
ohne zu schmelzen. In Wasser fast unlöslich. Die Luteosäure enthält eine freie Carboxylgruppe. Sie bildet rötliche Nadeln. Ellagengerbsäure ist ein hellgelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Glucodepside der Tanningruppe. Tannin ist einer der vielumstrittensten Pflanzenstoffe. Solange man für diese Verbindung keine sicheren chemischen Merkmale angeben konnte, bezeichnete man vielfach den Gerbstoff, d. h. das Gerbstoffgemenge der Gallussäure enthaltenden oder Gallussäure abspaltenden Gerbmaterialien als Tannin oder auch als Gallusgerbsäure, bzw. Gerbsäure schlechtweg. So sollte Tannin nicht bloß der Gerbstoff der verschiedenen Galläpfel und der Knoppern sein, sondern auch des Sumachs, der Kastanienrinde[1], der Teeblätter usw. Seitdem man aber weiß, daß selbst die „Tannine" der Galläpfel ungleicher Natur sind, muß man in dieser Bezeichnungsweise viel zurückhaltender sein. Die Untersuchungen E. Fischers haben den chemischen Aufbau der Hauptkomplexe des Handelstannins aufgeklärt. Da es sich aber um nicht ganz konstant zusammengesetzte Gemische veränderlicher Substanzen handelt, so ist für den Begriff Tannin keine scharfe chemische Umschreibung möglich. Strecker hatte (1854) das Tannin als eine glukosidische Verbindung von 3 Mol. Gallussäure und einem Mol. Traubenzucker aufgefaßt. Nach Schiff (1871) sollte Tannin eine Digallussäure sein und als solche wurde es lange in den Lehrbüchern geführt. Das Handelstannin wurde bis in die 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts meist aus türkischen Galläpfeln (Aleppogallen) von Quercusarten, meist Q. infectoria (Zweiggallen) gewonnen, während man seither hauptsächlich chinesische Zackengallen der Blätter von Rhus semialata zur Fabrikation heranzieht. Weder Wissenschaft, noch Industrie hat die Unterschiede zwischen diesen Tanninen beachtet. Erst von K. Feist sind diese (1912) bestimmt behauptet worden, ohne daß die Merkmale dieser Unterschiede befriedigend herausgearbeitet werden konnten. Daß die betreffenden Gallen ungleiche Gerbstoffe enthalten ist ja sehr verständlich, da sie nicht nur von verschiedenen Pflanzen, sondern auch von verschiedenen Insekten stammen.

Die türkischen Gallen enthalten ein Tannin, in welchem Ellagsäure (s. oben) vorkommt, ferner kann es freie Gallussäure enthalten, da diese in den Aleppogallen auftritt. Es liefert bei der Hydrolyse ca. 14% Zucker, d. h. fast doppelt so viel, wie das chinesische. Strecker hatte seinerzeit sogar 22% Zucker gefunden. Es ist bisher unsicher, ob es m-Digalloylgruppen enthält, wie das chinesische. Das Verhältnis des Zuckers zur Gallussäure ist wie 1 Mol. Zucker zu 5—6 Mol. Säure. Bis auf weiteres wird daher angenommen, daß im türkischen Tannin Polygalloylglukosen auftreten, vielleicht sogar bis zu Pentagalloylglukosen.

1) Nach Curtius und Franzen (Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. **1916**) enthalten Edelkastanienblätter und -Rinde den gleichen Gerbstoff, der bei der Hydrolyse Glukose und Ellagsäure liefert.

Das chinesische Tannin ist viel einheitlicher zusammengesetzt. Es ist von E. Fischer sehr sorgfältig mit synthetischen Präparaten verglichen worden, mit dem Resultat, daß es als fast identisch mit der Penta-(m-digalloyl)-β-Glukose von nachfolgender Konstitution erkannt wurde:



Beide Verbindungen stimmen hinsichtlich der Gerbstoffreaktionen überein, das Drehungsvermögen, die Quantität der Hydrolysenprodukte, die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen; das natürliche Produkt ist allerdings in Wasser viel leichter löslich, aber da es sich um kolloidale Lösungen handelt und die Neigung solche zu bilden von Zufälligkeiten abhängt, mißt E. Fischer diesem Umstand wenig Bedeutung bei. Ganz ähnlich ist das Verhalten beider bei der Methylierung mit Diazomethan, bei der Acetylierung und bei der Verseifung der Acetylprodukte. „Andererseits kann aber von einer sicheren Identifizierung keine Rede sein, weil alle in Frage kommenden Substanzen amorph sind und deshalb das beste Zeichen der Einheitlichkeit vermissen lassen." Auch die synthetischen Produkte sind insofern nicht einheitlich, als sie Gemische von Isomeren darstellen. Beim natürlichen Tannin, auch jenem aus den Zackengallen, handelt es sich aber wahrscheinlich nicht um ein Gemisch von Isomeren, sondern auch um Stoffe verschiedener empirischer Zusammensetzung. „Denn die Lebewelt, der das Tannin entstammt, hat kein Interesse daran, chemisch-reine Substanzen zu erzeugen, und selbst wenn in der Zackengalle ursprünglich ein einheitlicher Gerbstoff von der Zusammensetzung einer Penta(digalloyl)-Glukose entstand, so wäre bis zu seiner Isolierung durch chemische Verarbeitung genug Gelegenheit für teilweise Abspaltung von Galloylresten durch fermentative Prozesse gegeben. Endlich ist durch nichts erwiesen, daß die Anhäufung von Galloylresten in dem Tannin bei der Bildung von Digallussäure halt macht. Man kann sich auch vorstellen, daß sie bis zur Entstehung einer Tri- oder gar Tetragalloylgruppe fortschreitet. Ich halte das zwar nicht für wahrscheinlich, da die Bäume nirgendwo in den Himmel wachsen, aber die Möglichkeit kann man bei kritischer Betrachtung doch nicht ganz ausschalten." (E. Fischer 1918).

Das Tannin bildet ein farbloses, amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliches Pulver von stark zusammenziehendem Geschmack. Fast unlöslich in Äther, Benzol usw. Rechtsdrehend.

Knoppern-„Tannin". Die Knoppergallen, die durch den Stich von Cynips calicis auf unreifen Eicheln von Quercusarten hervorgerufen werden, enthalten einen Gerbstoff, der bei der Hydrolyse keine

Gallussäure, sondern Ellagsäure (72—85%), daneben 6—7% Glukose liefert.[1]

Hamamelis-„Tannin". Der aus der Rinde von Hamamelis virginica gewonnene Gerbstoff kristallisiert in weißen Nadeln und darf als einheitlich angesehen werden. F. 115—117°. Rechtsdrehend. Nach Freudenberg[2] handelt es sich um Digalloylhexose, die Formel wäre somit $C_{20}H_{20}O_{14}$, doch stimmt die Elementaranalyse der gereinigten Verbindung auf diese Formel nicht ganz, so daß eine etwas kompliziertere Zusammensetzung möglich ist. Durch das Enzym Tannase wird der Zucker abgespalten und die Verbindung verliert dann die Fähigkeit Leimlösungen zu fällen. Die Natur der Hexose, wahrscheinlich eine Aldohexose, die bisher nicht zur Vergärung gebracht werden konnte, ist unaufgeklärt.

Chebulinsäure[3], in den Myrobalonen, den Früchten von Terminalia Chebula von Fridolin 1884 aufgefunden, neben einem Ellagsäure abspaltenden Gerbstoff. Sie wurde einige Zeit im Großen dargestellt (Eutannin). Rhombische Kristalle; rechtsdrehend. Sie hat vielleicht die Formel $C_{34}H_{30}O_{28}$; die wässerige Lösung zerfällt beim Erhitzen auf 100° unter Abspaltung eines Zwischenproduks (Restgerbstoffs), das als ein dem Hamamelis-Tannin isomeres Digalloylglukosid erkannt wurde. Das andere Spaltungsprodukt, $C_{14}H_{14}O_{11}$, ist eine zweibasische Säure, vielleicht auch ein Gemisch zweier ähnlich zusammengesetzter Säuren, die der Gallussäure nahestehen dürften, sich aber von ihr durch Reaktionen wie durch die optische Aktivität unterscheiden.

Gerbstoffe. Unter Gerbstoffen verstand man ursprünglich alle zum Gerben geeigneten Pflanzenprodukte. Das Gerben, d. h. die Umwandlung der tierischen Haut in Leder, ist wesentlich verbunden mit der Eigenschaft Eiweißstoffe und Proteide unlöslich zu machen, also zu fällen. Auch der adstringierende Geschmack der Gerbmaterialien ist mit dieser Fähigkeit verwandt. Die Fällung von Leimlösungen bildete daher in erster Linie, dann der herbe zusammenziehende Geschmack (die adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute) ein weiteres entscheidendes Merkmal für die Charakterisierung. Als weitere Erkennungsmerkmale wurden bezeichnet: Löslichkeit in Wasser und Alkohol, Freiheit von Stickstoff, Farbenreaktionen mit Eisensalzen, Fällung von Alkaloidlösungen, Gallertbildung mit Arsensäure. Die nähere Charakterisierung der in den Gerbmaterialien auftretenden Verbindungen erwies sich aber als recht schwierig, mußten doch die für das sogenannte reine Tannin (s. oben) angedeuteten Unsicherheiten noch weit mehr für das in den Gerb-

1) M. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **115**. 1174 (1919).

2) K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 17 (1919). — Freudenberg u. Peters, ebd **53**. 953 (1920).

3) E. Fischer u. Bergmann, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 298 (1918). — K. Freudenberg, ebd. **52**. 1238 (1919). — Freudenberg u. Fick, ebd. **53**. 1728 (1920).

materialien natürlich auftretende Gemisch gelten. Gleichzeitig wurden immer mehr Stoffe bekannt, denen die oben genannten Merkmale der „Gerbwirkung" nicht abgesprochen werden konnten, die sich aber als von wesentlich verschiedenem chemischem Bau erwiesen. So ist die Gruppe der Gerbstoffe heute aufzulösen in eine ganze Anzahl verschiedener Reihen von Verbindungen, einfachen und zusammengesetzten, in ihrer Konstitution erkannten und unerkannten; daneben haben wir Gerbmaterialien mit kaum charakterisierten Komponenten.

Die Aufklärung des Baues oder doch wenigstens der „Bauart" der Gerbstoffe der Tanninreihe (Tannoide) durch künstliche Gewinnung mehr oder weniger ähnlich zusammengesetzter Verbindungen hat jetzt auch einiges Licht geworfen auf die Ursache der wichtigsten Gerbstoff-Reaktionen, deren Unregelmäßigkeit allerdings schon früher, sobald man den differenten Bau der gerbenden Stoffe erkannte, nicht sehr auffallen konnte. Jene Verbindungen, die mit Gelatinelösung keine Fällungen geben, pflegt man wohl auch als unechte Gerbstoffe zu bezeichnen. Zu diesen zählte man z. B. die Kaffeegerbsäure (s. bei Chlorogensäure). Keine Fällung geben auch Gallussäure und Ellagsäure, auch nicht die synthetischen Monogalloylglukosen, wohl aber m-Digallussäure und die Polygalloylglukosen. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse gibt es selbstverständlich große Nuanzen. Seitdem Nierenstein in den Knoppern-gallen ein Galloylleucin auffand (s. Säureamide) wird man bezüglich des Stickstoffgehaltes nicht mehr so bestimmt generalisieren dürfen. Wahrscheinlich ist das Vorkommen solcher Verbindungen, die man etwa als „Depsamide" bezeichnen könnte, ein allgemeineres, wenigstens in den „pathologischen" Pflanzengebilden. Die Fällung der Alkaloide ist negativ bei den Monogalloylglukosen, positiv bei den Trigalloylglukosen.

Nach Stenhouse-Procter teilte man die Gerbstoffe ein in:

1. Pyrogallolgerbstoffe. Sie geben mit Eisensalzen blaue bis blauschwarze Färbungen (Ellagsäure wird grün gefärbt), mit Bromwasser keine Niederschläge, bei der Kalischmelze entsteht Gallussäure, bzw. Pyrogallol. Sie lassen sich in Ellagsäure („Blume") überführen.
2. Brenzcatechingerbstoffe. Sie geben grüne bis grünschwarze Färbungen mit Eisensalzen, Niederschläge mit Bromwasser, bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, bei der Kalischmelze Protocatechusäure (und Phloroglucin). Sie lassen sich in „Gerberrot" oder Phlobaphen überführen. Unter Phlobaphenen versteht man die roten Oxydationsprodukte von Gerbstoffen, die bereits in der Pflanze entstehen können (s. auch unten bei Catechin).
3. Gemischte Gerbstoffe, die beide Gruppen enthalten.

Diese Einteilung ist heute überholt. Daß auch andere Säuren als die aromatischen Polyphenolcarbonsäuren sich an verschiedenartig konstituierten gerbstoffähnlichen Verbindungen beteiligen können, lehrte

bereits das Beispiel der Chlorogensäure. Neuerdings vermuten Manning und Nierenstein[1] in einem aus canadischem Schierling (Tsuga canadensis) gewonnenen Gerbstoff der Brenzcatechingruppe die Noropiansäure, $C_6H_2(OH)_2 \cdot CHO \cdot COOH$ als Spaltungsprodukt. H. Kunz-Krause berichtete wiederholt über eine 1904 in den Galläpfeln aufgefundene Säure, die Cyklogallipharsäure, $C_{20}H_{34}(OH) \cdot COOH$, die als eine cyklische Fettsäure betrachtet wurde.[2]

Zu den Gerbstoffen sind ferner gerechnet worden:

1. Die Catechine. So bezeichnet man die charakteristische Substanz der Catechuarten, das sind eingedickte Gerbstoffextrakte verschiedener Abstammung. Am besten untersucht ist das Gambir-Catechin, dem v. Kostanecki und Lampe (1907) die S. 209 angegebene Formel zugesprochen haben. K. Freudenberg[3] und unabhängig von ihm M. Nierenstein[4] haben neuerdings andere Formulierungen gefunden. Beide haben Verbindungen synthetisiert, die sie als identisch mit dem methylierten Reduktionsprodukt des Catechins bezeichnen, doch sind diese synthetisierten Verbindungen beider Autoren untereinander verschieden. Freudenberg rechnet alle amorphen Phloroglucingerbstoffe sowie die ihnen zugehörigen Phlobaphene zur Klasse der Catechine. In der älteren Literatur findet man häufig auch die Bezeichnung Phloroglucotannoide für Phloroglucinderivate von Gerbstoffcharakter. Nach Freudenberg sind außer den Catechinen von Acacia catechu und dem des Gambirs, die der Formel $C_{15}H_{14}O_{16}$ entsprechen, zur Catechinklasse noch zu zählen: Cyanomaclurin, Aromandendrin von Eucalyptus kino, Cacaol der Kakaobohnen, Colatin der Colanuß. Den Catechinen nahestehend sind die Farbstoffe der Flavonreihe und die Anthocyanidine, die aber wasserstoffärmer sind.
2. Gewisse Farbstoffe der eben genannten Reihe, ferner einige andere Farbstoffglukoside, wie Chinagerbsäure und Chinovagerbsäure.
3. Gewisse Glukoside und Glukose-Ester wie das Fabianaglucotannoid (s. S. 372), Glucogallin, Tetrarin usw.
4. Gewisse Harze; Resinotannole (s. S. 263).

Nach der Art des Gerbmaterials unterscheidet man:

1. Rindengerbstoffe. Hierher gehört die Eichenrindengerbsäure, nach Etti $C_{17}H_{16}O_9$, nach Böttinger $C_{19}H_{16}O_{10}$, durch Phlobaphen rötlich gefärbtes Pulver aus der Eichenrinde (Lohe) von verschiedenen Quercusarten. Ähnlich ist die Hemlockgerbsäure von Abies canadensis.

---

1) Manning u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **115**. 662 (1919).
2) H. Kunz-Krause u. Manicke, Arch. d. Pharm. **248**. 249, 398, 695 (1910).
3) K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 1416 (1920).
4) M. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **117**. 971, 1151 (1920).

2. Gallengerbstoffe (s. S. 420). Interessant ist, daß gewisse Pflanzengallen ärmer an Gerbstoff sind, als das normale Organ. Das gilt z. B. nach Zellner[1] für die Pilzgalle, die Exobasidium Vaccinii Woron. auf den Blättern der Alpenrose erzeugt.
3. Gerbstoffe der Hölzer. Die Gerbsäure des Quebrachoholzes soll mit der Chinagerbsäure übereinstimmen. Der Gerbsäure des Eichenholzes, Quercinsäure, wurde die Formel $C_{15}H_{12}O_9 + 2\,H_2O$ gegeben. Im gerbstoffreichen Holz der Edelkastanie ist ein Gerbstoff der Brenzcatechinreihe gefunden worden (s. dagegen S. 420).
4. Gerbstoffe von Früchten. Wichtige Gerbmaterialien sind: Valonea (Ackerdoppen), die Fruchtbecher der Ziegenbarteiche (Quercus Vallonea); Myrobalanen (s. S. 422), Divi-Divi und Algarobilla mit Gerbstoffen der Tanningruppe.
5. Gerbstoff-Drogen und -Extrakte. Hierher gehören Sumach und Kino mit noch strittigen Bestandteilen, ferner echter Catechu, Gambir-Catechu u. a.

Zuckerester der Phosphorsäure.

Fructose-Diphosphorsäure. Harden und Young fanden 1905, daß gärenden Flüssigkeiten zugesetzte Phosphate nach einiger Zeit nicht mehr durch Magnesiamischung nachweisbar seien. Sie konnten bald feststellen, daß das Phosphat in organische Bindung übergegangen sei. Zu dem gleichen Resultate kam unabhängig von ihnen L. Iwanoff[2], der die entstandene Verbindung für einen Triosephosphorsäureester hielt. Von v. Lebedew[3] ist daraufhin eine Theorie des Gärungsvorgangs entwickelt worden, nach welcher die Zucker erst in Triosen gespalten würden, die sich dann mit Phosphorsäure zu Estern vereinigen, um sich wieder zu Hexosen-Diphosphorsäureestern zu kondensieren. Auch nach Euler und Fodor[4] sollten neben Hexosediphosphorsäure Triosemonophosphorsäure vorhanden sein. Die Annahme von Harden und Young[5], daß es sich um Hexosediphosphorsäure handle, ist nunmehr durch die Arbeiten Neubergs[6] und seiner Schüler sichergestellt worden. Die Bedeutung der Phosphorylierung der Zucker im Gärungsvorgang, einer Entdeckung, die begreifliches Aufsehen erregte, ist nach den neuesten Feststellungen

1) Zellner, Monatsh. f. Chem. **34**. 311 (1913). Zur Chemie der Pflanzengallen s. ferner die Arbeiten von Zellner u. Mitarbeitern, Zeitschr. f. physiol. Chem. **90**. 495 (1914). — **101**. 255 (1918). — **109**. 166 (1920).

2) L. Iwanoff, Zeitschr. f. physiol. Chem. **50**. 281 (1906).

3) v. Lebedew, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 2932 (1911). — Biochem. Journ. **12**. 87 (1918).

4) Euler u. Fodor, Bioch. Zeitschr. **36**. 401 (1911).

5) Harden u. Young, ebd. **32**. 173 (1911).

6) Neuberg, Färber, Levite u. Schwenk, ebd. **83**. 244 (1917). — Neuberg, ebd. **103**. 320 (1920).

Neubergs überschätzt worden. Neuberg zeigte, daß es sich stets um die Fructose-Diphosphorsäure handelt, $C_6H_{10}O_4(H_2PO_4)_2$, eine Verbindung, die selbst durch Hefen nicht vergoren wird, die auch niemals von Triosederivaten begleitet wird, übrigens bei normaler Gärung nicht oder nur in sehr geringer Menge entsteht. Sie scheint somit überhaupt keine zwangläufige Bindungsform der Zucker im Gärungsvorgang darzustellen. Sie entsteht reichlich nur bei Verwendung von Trockenhefe oder Hefepreßsäften.

Phosphorsäureester von Kohlenhydraten sind im Molekül der Nucleinsäuren präformiert. Die dem Typus der sogenannten echten Nucleinsäuren entsprechenden Verbindungen sind im Pflanzenreich noch kaum bekannt, die in solchen Nucleinsäuren präformierten Phosphorsäureester von Hexosen überhaupt noch nicht isoliert. Dagegen ist durch partielle Hydrolyse von Inosinsäure die auch in der Hefen- und Weizenembryo-Nucleinsäure präformierte d-Ribosephosphorsäure, $C_5H_{11}O_8P$, $[COH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2\text{-}O\text{-}PO(OH)_2]$ von Levene und Jacobs[1] gewonnen worden. Sie bildet ein in sechseckigen Platten gut kristallisierendes Bariumsalz.

Die in pflanzlichen Phosphatidpräparaten auftretenden Zucker gehören, wie man nach des Verfassers Arbeiten wohl annehmen darf, nur dem Cerebrosidanteil der Rohpräparate an. Jedenfalls ist für die phosphorhaltigen Lipoide eine direkte Bindung zwischen Phosphorsäurerest und etwa vorhandenen Kohlenhydratgruppen bisher niemals nachzuweisen gewesen. Auch für die tierischen Phosphatide dürfte das gleiche gelten, wiewohl erst kürzlich wieder eine solche Veresterung für ein aus Gehirn gewonnenes glucosaminhaltiges Phosphatid angenommen wurde.[2]

Amylophosphorsäure. Der Phosphorsäuregehalt der Stärkepräparate wird neuerdings auf das Vorkommen einer besonderen Kohlenhydratphosphorsäure zurückgeführt. Fernbach[3] behauptete, daß die Kartoffelstärke stets Phosphor in organischer Bindung enthalte. Samec[4] hat aus dem Phosphorgehalt des Amylopektins (0,08%) auf ein Molekulargewicht desselben von 38000 geschlossen. Beim diastatischen Abbau findet sich die Phosphorsäure bei den Dextrinen. Northrop und Nelson[5] geben der Kohlenhydratphosphorsäure der Stärke die Formel $C_{17}H_{31}O_{16}(H_2PO_3)$. Diese soll aber nicht mit der hypothetischen Verbindung von Samec identisch sein. Bei der Hydrolyse wurde 65% Zucker, auf Glukose berechnet, gefunden. Kerb[6] suchte der Frage auf synthetischem

1) Levene u. Jacobs, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 746 (1911).
2) S. Fränkel u. F. Kafka, Bioch. Zeitschr. **101**. 159 (1920).
3) Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. **138**. 428 (1904).
4) M. Samec, Colloidchem. Beihefte **6**. 23 (1914).
5) Northrop u. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 472 (1916).
6) J. Kerb, Bioch. Zeitschr. **100**. 3 (1919).

Wege, durch Phosphorylierung von Stärke nach dem Verfahren von Neuberg und Pollak (1910) näherzukommen. Er erhielt bisher nur unreine Präparate von Stärkephosphorsäure, die durch Takadiastase zu Hexosemonophosphorsäure abgebaut werden konnten.

Inositphosphorsäure-Phytin.

Palladin fand im Jahre 1895 in Pflanzensamen eine phosphorreiche Verbindung, die von Winterstein und E. Schulze[1] als eine gepaarte Inositphosphorsäure erkannt wurde. Posternak[2] fand (1903) eine Darstellungsmethode und nannte die Substanz Anhydrooxymethylendiphosphorsäure, in der irrigen Ansicht, daß es sich um eine Phosphorverbindung des Formaldehyds handele, eine Verbindung, der man in Anbetracht der Bedeutung, der man dem Formaldehyd seit der Aufstellung der berühmten Assimilationshypothese durch A. v. Baeyer für die ersten Produkte der Photosynthese beimaß, das größte Interesse hätte entgegenbringen müssen. Die Ansicht Posternaks ist indessen niemals ernstlich geteilt worden, wiewohl die Inositphosphorsäure, bzw. ihre Salze, die als „Phytin" industriell gewonnen werden, noch bis in jüngster Zeit unter der Bezeichnung von Anhydrooxymethylenverbindungen im Handel erschienen. Die Inositphosphorsäure tritt als Ca-Mg-Salz besonders in Pflanzensamen in reichlicher Menge auf und bildet nicht selten den Großteil des organisch gebundenen Phosphors. Sie bildet einen wichtigen Reservestoff, der bei der Keimung der Samen die Phosphorsäure disponibel werden läßt. Obwohl man die Inositphosphorsäure oder Phytinsäure, wie sie auch genannt wird, längst als Hexaphosphorsäure des Inosits bezeichnete, blieben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung doch einige Unsicherheiten, da man meist Präparate von wechselnder Zusammensetzung isolierte und eine Synthese der Verbindung nicht oder nicht einwandfrei gelang. Seit kurzem können indessen, wie aus Nachfolgendem ersichtlich ist, diese Zweifel als behoben gelten.

Das Phytin (Ca-Mg-Salz) bildet ein weißes, amorphes, in wenig Wasser, in Essigsäure und Mineralsäuren leicht lösliches Pulver. Die essigsauren Lösungen koagulieren beim Erhitzen. Die freie Säure, Phytinsäure, bildet eine schwachgelb gefärbte, klare, nicht kristallisationsfähige viscose Flüssigkeit.[3] In Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Äther löslich. Von Mineralsäuren wird sie in der Hitze leicht in Inosit und

1) E. Winterstein, Ber. d. d. chem. Ges. **30**. 2299 (1897). — E. Schulze u. E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. **40**. 120 (1904). — E. Winterstein, ebd. **58**. 118 (1908).

2) S. Posternak, Compt. rend. de l'Acad. **137**. 202, 337, 439 (1903).

3) P. W. Boutwell hat aus Weizenembryo und -kleie eine feste Phytinsäure erhalten, die sich beim Trocknen im Vakuum zersetzte. [Journ. Amer. Chem. Soc. **39**. 491 (1917)].

Phosphorsäure zerlegt. Gegen Alkalien soll sie nach Winterstein (1908) außerordentlich widerstandsfähig sein, was Vorbrodt (1911) bestreitet. Die gleiche Spaltung unter Bildung unorganischer Phosphorsäure wird auch durch das Enzym Phytase ausgeführt, auch durch Wasser allein bei 155°.

Andere Spaltungsprodukte treten nicht auf, doch sind solche wiederholt angegeben worden. So hatte Levene (1909), später auch Anderson (1912) eine Pentose als Spaltungsstück angenommen. Die inkonstante Zusammensetzung der Präparate wurde öfters mit der Beimischung anderer Substanzen (E. Schulze u. Winterstein 1903) oder dem Vorhandensein weiterer Komponenten (Plimmer u. Page 1913) gedeutet. Clarke[1] hält das Phytin für ein komplexes Ca-Mg-Salz der Inositphosphorsäure und der Phosphorsäure. Plimmer und Page halten die unorganische Phosphorsäure nur für eine Verunreinigung, während Jegorow[2] von verschiedenen Phytinen spricht und behauptet, daß die Untersuchungsmethoden den sichern Nachweis unorganischer Phosphorsäure nicht gestatten.

Die meisten Widersprüche über die Zusammensetzung der Phytinsäure ergeben sich aus dem Umstand, daß je nach dem Ausgangsmaterial und der Art der Isolierung ungleiche oder ungleich verteilte Basen an die gepaarte Phosphorsäure gebunden waren und ferner, weil je nach dem Alter des Materials und seiner Behandlung ein künstlicher oder natürlicher (fermentativer) Abbau eine mehr oder weniger weitgehende Hydrolyse des Hexaphosphats bewirkt hatte. So erhielten Plimmer und Page aus Weizenkleie ein neutrales magnesiumfreies Kalksalz, während andere Präparate weniger als 1% Mg aufwiesen. Nach dem Verfahren von Patten und Hart erhielt Anderson[3] aus Weizenkleie Präparate mit wechselnden Mengen von N, Ca, Mg, K, Na und Fe. Das Phytin des Handels entspricht nach Posternak (s. unten) etwa der Formel $(C_6H_6O_{24}P_6 \cdot 3H_2O)\ Ca_5\ Mg$ und enthält daneben Spuren von Mangan. Daraus würde sich die Formel der freien Säure ergeben: $C_6H_{18}O_{24}P_6 \cdot 3H_2O$ oder $C_6H_{24}O_{27}P_6$. Die gleiche Zusammensetzung fand auch C. Neuberg[4], während Suzuki[5] und neuerdings auch Anderson die Phytinsäure als $C_6H_{18}O_{24}P_6$ formulierten.

Anderson hatte eine Reihe von Salzen der Phytinsäure aus Weizenkleie dargestellt, die er mit der Formel der Säure $C_6H_{24}O_{27}P_6$ in Einklang zu bringen wußte. Spätere, aus Baumwollsamenmehl, Hafer, Mais

1) Clarke, Journ. Chem. Soc. **105**. 535 (1914). — **107**. 360 (1915).
2) Jegorow, Biochem. Zeitschr. **42**. 432 (1912). — **61**. 41 (1914).
3) Anderson, Journ. of Biol. Chem. Bd. **11**—**44**. (1912—1920).
4) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **9**. 557 (1909). — **61**. 187 (1914).
5) Suzuki, Yoshimura u. Takaishi, Bull. coll. agric. Tokyo. **7**. 403, 495 (1907). Nach Clarke (l. c.) ist die Formel $C_{12}H_{38}O_{44}P_{10}$, nach Vorbrodt (Anz. Akad. d. Wiss. Krakau **1910**. 414) $C_{12}H_{40}O_{46}P_{11}$.

und käuflichem Phytin gewonnene Bariumsalze stimmten indessen auf die einfachere Formel $C_6H_{18}O_{24}P_6$, einem normalen Inosit-Hexaphosphorsäure-Ester. Es schien, daß in der Weizenkleie, aus welcher später auch Salze der letztgenannten Formel gewonnen wurden, auch Inosit-Monophosphorsäure und -Triphosphorsäure auftrete. Letztere Verbindung bildet eine klebrige, hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse; das Bariumsalz ist unlöslich. Das Monophosphat, farblose Plättchen, F. 200—202° unter Zersetzung, inaktiv, leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solventien, liefert ein lösliches Bariumsalz. Später erwies sich, daß diese niederen Ester erst während der Extraktion mit der 0,2%igen Salzsäure unter dem Einfluß des Fermentes (Phytase) aus dem Hexaphosphat entstanden seien. Extrahiert man mit 1%iger Salzsäure, dann vermag das Ferment nicht mehr einzuwirken und es wird aus allen Ausgangsmaterialien das gleiche Hexaphosphat (als Bariumsalz) gewonnen. Neuerdings gewann Anderson aus alten Samen des Silberahorns (Acer saccharinum) das Salz des Pentaphosphats, aus frischen Samen aber das normale Salz. Nach Rather[1] soll die Pentaphosphorsäure in den Samen die Hauptrolle spielen. Er fand in Baumwollsamenmehl je nach dem untersuchten Material bald Inosit-Triphosphat, bald das Pentaphosphat. Solche Befunde können nun wohl an der Erkenntnis nichts mehr ändern, daß in der Natur nur eine Phytinsäure auftritt, mit der selbstverständlichen Einschränkung, daß bisweilen auch Zwischenprodukte ihres Auf- bzw. Abbaus nachzuweisen sind, sich vielleicht gelegentlich sogar anhäufen.

Eine andere Frage ist nun aber die intimere Konstitution des Hexaphosphorsäure-Esters. Wie die obigen Formeln zeigten, besteht eine ernstliche Differenz der Anschauungen nur hinsichtlich der 3 Moleküle H_2O, die insbesondere von Posternak nicht einfach als Kristallwasser gedeutet werden. Posternak[2] hat sich endlich dazu bekannt, in der Phytinsäure einen Inositester zu sehen. Er verwirft aber die von Neuberg und von Starkenstein (1911) entwickelten Konstitutionsformeln, die zu wenig auf die Tatsache Gewicht legen, daß sowohl die Säure wie ihre meisten Salze 3 Moleküle Wasser so festhalten, daß diese nicht ohne Zerstörung der Verbindung abgegeben werden können, somit zur Konstitution gehören müssen. Posternak gibt als charakteristische Salze der Phytinsäure die beiden folgenden an:

$C_6H_6O_{24}P_6 \cdot Ca_2Na_8 \cdot 3\,H_2O$ und $C_6H_6O_{24}P_6 \cdot Na_{12} \cdot 3\,H_2O + 35\,H_2O$.

Er erhielt durch Erhitzen von Inosit mit Phosphorsäure unter Zusatz von P_2O_5 als wasserentziehendem Mittel ein Gemisch von Verbin-

1) J. B. Rather, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**. 890 (1913). — **39**. 777 (1917). — **40**. 523 (1918).

2) S. Posternak, Compt. rend. de l'Acd. **168**. 1216 (1919). — **169**. 37, 79, 138, 337 (1919). — Helv. chim. Acta **4**. 150 (1921).

dungen, aus welchem er bis zu einer Ausbeute von ca. 8 % die Inosit-Hexaphosphorsäure in Form der eben genannten Salze isolieren konnte. Diese Salze sind von M. R. Sabot auch durch den kristallographischen Vergleich als mit den aus dem natürlichen Phytin gewonnenen identisch erkannt worden.[1] Den sichersten Ausdruck für die Zusammensetzung der Phytinsäure gibt also die Formel: $C_6H_{18}O_{24}P_6 \cdot 3\,H_2O$ bzw. $C_6H_6O_6[PO \cdot (OH)_2]_6 \cdot 3\,H_2O$.

Glycerinphosphorsäure.

Derjenige Teil der Phosphorsäure, der bei der Aufarbeitung pflanzlichen und auch tierischen Materials in das Rohfett übergeht, ist, soweit man nähere Untersuchungen anzustellen in der Lage war, stets als dem „Lecithin" angehörig erkannt worden. Die Phosphorsäure ist in diesem, bzw. in den Lecithinen (s. d.) stets einerseits an Glycerin, andererseits an die Base Cholin oder Colamin gebunden. Da man aber bei der Hydrolyse dieser Verbindungen in erster Linie den basischen Anteil abspaltet, sind Ester der Phosphorsäure mit den genannten Alkoholaminen bisher nicht isoliert worden. Wahrscheinlich kommen aber analog den eben genannten niederen Inositphosphorsäure-Estern auch Zwischenprodukte des Lecithinstoffwechsels in den Rohmaterialien, besonders wenn sie gelagert hatten, vor, bei denen der Glycolrest der Alkamine mit an der Zusammensetzung der Phosphorester beteiligt ist. Bis auf weiteres muß man aber sagen, daß von natürlichen Phosphorsäureestern mehrwertiger Alkohole nur je ein Vertreter der cyklischen und einer der aliphatischen Reihe sichergestellt ist. Ob die Glycerinphosphorsäure auch im intakten pflanzlichen Material sich in nachweisbaren Mengen anhäuft, scheint noch nicht nachgewiesen zu sein. Auf das Auftreten von Glycerinphosphorsäure im pflanzlichen Stoffwechsel deutet auch das Vorkommen eines spezifischen Spaltungsfermentes, der Glycerophosphatase, die Němec[2] in Samen der Sojabohne und anderer Leguminosen, von Cruciferen und Cerealien auffand.

Bei der Hydrolyse eines pflanzlichen Lecithins ist die Glycerinphosphorsäure zuerst von E. Schulze und A. Likiernik (1891) in Form des Zinksalzes isoliert worden. Aus pflanzlichem Material sind die Salze der Säure selten gewonnen worden. Es schien, daß sie andere Eigenschaften hätten als jene der Glycerinphosphorsäure aus Eigelblecithin, doch sprechen des Verfassers Ergebnisse für die Identität der Säuren. Gewöhnlich wird das Bariumsalz hergestellt. Die Glycerinphosphorsäure selbst bildet eine sirupöse Flüssigkeit. Zusammensetzung: $C_3H_9PO_6$.

---

1) Posternaks Synthese der Phytinsäure war von Anderson [Journ. of Biol. Chem. **43**. 117 (1920)] bestritten worden.

2) Němec, Biochem. Zeitschr. **93**. 94 (1919).

Das Bariumsalz, aus Eilecithin, $C_3H_7PO_6 \cdot Ba + {}^1/_2 H_2O$, ist schwach linksdrehend; die Verbindung ist also optisch aktiv und muß daher eine asymmetrische Konstitution besitzen, d. h. die Phosphorsäure mit einer endständigen Alkoholgruppe des Glycerins verestert sein (Willstätter und Lüdecke 1904). Nach Levene[1] ist die aus tierischem Kephalin gewonnene Glycerinphosphorsäure mit jener des Eilecithins identisch. Man erhält leicht infolge partieller oder vollkommener Racemisierung Präparate von sehr geringem oder fehlendem Drehungsvermögen. Nach Fourneau und Piettre, sowie nach Bailly[2] soll es zwei Isomere Glycerinphosphorsäuren und damit auch zwei Isomere Lecithine geben, das α-Lecithin mit asymmetrischer Veresterung, das β-Lecithin mit symmetrischer Veresterung der Phosphorsäure. Die letztere, inaktive Verbindung soll überwiegen. Dies ist aber wenig wahrscheinlich. Das letzte Wort ist hier allerdings noch nicht gesprochen, da auch die Synthese optisch aktiver Glycerinphosphorsäuren zu keinen befriedigenden Erfolgen bisher geführt hat.[3]

Die aus Weizenmehlphosphatid erhaltenen Bariumglycerophosphate von Winterstein und Hiestand (1906) enthielten weniger Barium als obiger Formel entspricht. Njegovan (1911) erhielt aus dem Samenlecithin von Lupinus albus ein inaktives und in Wasser schwer lösliches Bariumsalz. Der Verfasser erhielt (1913) aus Bohnenlecithin ein rechtsdrehendes Salz der Formel $C_3H_7PO_6Ba + H_2O$. Ein rechtsdrehendes Bariumsalz hatten auch S. Fränkel und Dimitz (1909) aus Gehirnkephalin erhalten. Die Samenlecithine sind, wie noch unten näher ausgeführt werden wird, infolge Mengung mit verschiedenen lipoiden Spaltungsprodukten schwieriger zu isolieren. Nach Ansicht des Verfassers dürften auch Abbauprodukte mit Glycolresten vorkommen. Bei der Hydrolyse der Präparate würde dann die Glyceringlycolphosphorsäure entstehen, die gleichzeitig mit der Glycerinphosphorsäure (als Salz) isoliert würde.

Lecithin.[4]

(Lecithine, Lecithide, Phosphatide.)

Unsere Kenntnisse über die pflanzlichen Lecithine haben sich aus denen entwickelt, die bei der Untersuchung tierischen Materials gewonnen

---

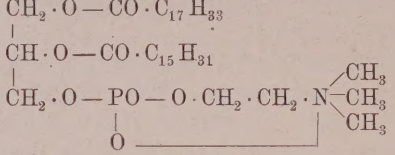
1) Levene und West, Journ. of Biol. Chem. **35**. 285 (1918). — Levene und J. P. Rolf, ebd. **40**. 1 (1919).

2) Bailly, Compt. rend. de l'acad. **160**. 395 (1915). — Journ. Pharm. et Chim. (7) **11**. 204 (1916).

3) Siehe Abderhalden u. Eichwald, Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 1308 (1918).

4) O. Hiestand, Historische Entwicklung unserer Kenntnisse über die Phosphatide usw. Dissert. Zürich 1906. — G. Trier, Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehung zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine. 1912. — Zeitschr. f. physiol. Chem. **86**. 1. 141. 153. 407 (1913).

wurden. Die hauptsächlichsten Ausgangsmaterialien sind Gehirn und Eidotter. Im Gehirn ist der Phosphor 1719 von J. T. Hensing aufgefunden worden; 1811 versuchte Vauquelin die verschiedenen Bestandteile des Gehirns zu trennen. Er fand unter anderem auch ein phosphorhaltiges Fett. Als Entdecker des Lecithins wird gewöhnlich Gobley (1845) bezeichnet, der aus Eidotter eine viskose Materie darstellte, die bei der Hydrolyse Glycerinphosphorsäure lieferte. Sie wurde später Lecithin (von λεκιθος = Eidotter) genannt. Durch die Untersuchungen von Hoppe-Seyler, Diakonow und Strecker (1868) wurde dann die Zusammensetzung dieses Eilecithins so weit aufgeklärt, daß man das Lecithin als einen Difettsäureglycerinphosphorsäurecholinester definieren konnte. Nach Aufklärung der Konstitution der Glycerinphosphorsäure (s. o.) konnte dem Lecithin somit die folgende Konstitution zugesprochen werden. Das Konstitutionsbild zeigt das Beispiel des Oleopalmitocholinlecithins:



Die betainähnliche Bindung zwischen der Phosphorsäure und dem Ammoniumhydroxyd des Cholins wird erst neuerdings angenommen.[1]

Das Lecithin bildet frisch dargestellt eine hellgelbe, fast farblose, aber leicht nachdunkelnde, amorphe, plastische Masse. Es ist quellbar; unlöslich in Wasser, Aceton, Methylacetat. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform. Optisch aktiv (rechtsdrehend). Bei der Hydrolyse mit Alkalien wird es zerlegt in Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin. Beim Kochen mit Säuren wird auch die Glycerinphosphorsäure allmählich gespalten. Da die Präparate nicht kristallisieren, war ihre Einheitlichkeit stets zweifelhaft. Je nach der Art der nachgewiesenen Fettsäuren sprach man von Oleopalmitolecithin, Distearyllecithin usw. Da man aber nicht feststellen konnte, ob gleiche oder ungleiche Fettsäuren im selben Molekül auftraten, war diese Charakterisierung nur eine ganz beiläufige.

Später wurden immer mehr Beobachtungen bekannt, die den Lecithinbegriff, wie er durch obige Angaben definiert ist, immer unsicherer machten. Man fand, daß man sowohl das Eigelblecithin wie jenes aus tierischen Organen in verschiedene Fraktionen zerlegen könne, die sich

1) Willstätter u. Stoll, Untersuch. über die Assimil. der Kohlensäure. 1918. S. 225. Die Kohlensäure wird nicht vom Lecithin in der Blattsubstanz festgehalten. Eine Rolle des Lecithins beim Assimilationsvorgang ist nicht nachweisbar. Daraus wird auf die salzartige Absättigung der freien Hydroxylgruppe der Phosphorsäure mit der basischen des Cholins geschlossen. Erst stärkere Säuren wie die Kohlensäure lösen diese Bindung unter Bildung von Lecithinsalzen.

durch die Löslichkeitsverhältnisse, mitunter aber auch in der Zusammensetzung unterschieden. Je nach dem Verhältnis des Phosphor- und Stickstoffgehalts sprach und spricht man von Monoamino-, Diamino-, Mono-, Di-, Triphosphatiden. Mit Thudichum bezeichnet man die vom Lecithin abweichend zusammengesetzten phosphorhaltigen Fette mit dem Sammelnamen Phosphatide. Es ist bisher aber niemals gelungen, ein solches irreguläres Phosphatid näher zu charakterisieren. Manche Angaben über solche Phosphatide harren noch der Bestätigung, andere sind bereits als irrtümlich nachgewiesen. Dies gilt besonders bezüglich der vielen stickstoffhaltigen Komponenten, die man gefunden haben wollte. Dabei handelte es sich meist um mehr oder weniger verunreinigtes Cholin.

Eine einzige Unterscheidung ist von zahlreichen Forschern anerkannt worden. Das ist jene, die zur Abtrennung des Kephalins vom eigentlichen Lecithin geführt hatte. Die chemische Charakterisierung des Kephalins war aber unsicher. Man verstand unter Kephalin eine zum Unterschied vom Lecithin in Alkohol schwer lösliche Verbindung, die im übrigen anscheinend die gleichen Spaltungsprodukte wie das Lecithin lieferte. Nun fand der Verf. erst in pflanzlichen Lecithinen, dann auch in jenem des Eidotters das Colamin als Spaltungsprodukt. Damit war erst eine brauchbare Einteilung der Lecithine gegeben, sind doch die Basen die einzigen charakteristischen Komponenten dieser Verbindungen. Es zeigte sich nun, daß gerade jene in Alkohol schwer löslichen Lecithine, also die Kephaline, das Colamin als basischen Anteil aufweisen. Die geringere Löslichkeit in Alkohol steht aber nicht im Zusammenhang mit der Natur der Base, sondern mit jener der Fettsäuren. Das von Parnas und Mitarbeitern (1913) studierte Kephalin enthielt als Fettsäure nur Stearinsäure, als Base ausschließlich Colamin, ein Befund, der von Levene und West (1913) bestätigt wurde. Man könnte also das Cholinlecithin kurzweg als Lecithin, das Colaminlecithin auch als Kephalin bezeichnen. Es scheint, daß man neuerdings in der Tierchemie diese chemische Definition des Kephalins immer mehr akzeptiert und daß man auch in Alkohol leicht lösliche Colaminlecithine als Kephaline bezeichnet.

Ob es wirklich sogenannte Phosphatide, d. h. komplizierter gebaute und doch dem Lecithintypus nahestehende Lipoide gibt, sollte noch bewiesen werden. Wenn man bei den Isolierungsversuchen auf irregulär zusammengesetzte Präparate stößt, so können folgende Faktoren daran Schuld sein:

1. Es handelt sich um Gemische von Cholin- und Colaminlecithinen mit verschiedenen Fettsäurenkomponenten.
2. Die Präparate sind begleitet von ihren Spaltungsprodukten.
3. Die Präparate schließen noch Lipoide von nichtlecithinartiger Natur ein, bzw. Spaltungsprodukte solcher.

Für die aus Pflanzensamen gewonnenen Präparate nimmt der Verf. alle drei Faktoren als gegeben an. Was die „Phosphatide" des Tierkörpers anbelangt, so ist das gemeinsame Auftreten von Cholin- und Colaminlecithinen als Regel bestätigt worden. Ebenso ist nunmehr durch Levene und Komatsu[1] für das Kephalin auch die zweite Annahme bestätigt worden. Die Analysen des Kephalins harmonieren deshalb nicht mit den aus den Spaltungsprodukten berechneten Formeln, weil das „Kephalin" neben den intakten Molekülen alle Abbauprodukte, also die Zwischenprodukte der Spaltung und des natürlichen Abbaus mit einschließen kann, wie Monostearylglycerinphosphorsäurecolaminester, Monostearylglycerinphosphorsäure, Glycerinphosphorsäure.

Was den dritten Punkt anbelangt, so ist auch hier eine ziemliche Klärung durch das Studium der Cerebroside (s. dort) erfolgt. Im Jahre 1864 stellte Liebreich sein Protagon aus dem Gehirn dar. Es gab sowohl die Spaltungsprodukte des Lecithins wie die der später als Cerebroside bezeichneten Verbindungen. Protagonähnliche Verbindungen sind dann vielfach nachgewiesen oder isoliert worden. Der Name Protagon verschwindet immer mehr aus der Literatur, da die meisten Autoren der Ansicht sind, daß in diesen Präparaten, auch wenn sie in konstanter Zusammensetzung erhalten werden konnten, doch nur Gemische von Cerebrosiden mit Lecithinen vorliegen.

Beim Studium der Avitaminosen hat man einen lipoiden, chemisch noch nicht definierten Ernährungsfaktor sichergestellt. Dieser Umstand gibt der Forschung über diese lebenswichtigen Zellbestandteile noch erhöhte Bedeutung. Es sind Anzeichen vorhanden, daß sowohl bei pflanzlichen wie tierischen „Phosphatiden" noch Komponenten, sei es frei oder gebunden auftreten, die weder dem Lecithin- noch Cerebrosidtypus sich einfügen. Sehr auffallend ist jedenfalls der Umstand, daß ein gewisser, meist sehr kleiner Teil des Stickstoffgehaltes der Präparate hartnäckig in der Fettsäurenfraktion zurückbleibt. H. Maclean[2] behauptete, daß manche Präparate, die als neue chemische Individuen beschrieben wurden, nur Verbindungen von Lecithin mit einer komplexen Substanz sind, an deren Aufbau purinartige Verbindungen beteiligt sein sollen. Eine basische Verunreinigung soll auch die Lecithine acetonlöslich machen. Dunham und Jacobson (1910) wollten Aminogalaktose in ihrem „Carnaubon" aus Rinderniere gefunden haben. S. Fränkel (1910) spricht von einem Glucuronsäurederivat in seinem „Leukopolin", von Glukosamin in einem neuen Diaminophosphatid des Gehirns (s. S. 426).

Was nun speziell die Lecithine und Phosphatide der Pflanzen anbelangt, so ist zuerst von W. Knop (1860) der Phosphorgehalt des Öls

1) Levene u. Komatsu, Journ. of Biol. Chem. **39**. 83. 91 (1919).
2) H. Maclean, Biochem. Journ. **8**. 453 (1914). — **9**. 351 (1915).

der Zuckererbse nachgewiesen worden. Töpler (1861) bestimmte dann aus dem Phosphorgehalt ätherischer Extrakte von Leguminosen- und Cerealiensamen die vermutete Lecithinmenge. Liebreich suchte in gleicher Weise den „Protagongehalt" der Maiskörner zu ermitteln. Hoppe-Seyler (1867) suchte zuerst das Lecithin in Substanz abzuscheiden, ohne zu reinen Präparaten zu gelangen. Das allgemeine Auftreten von lecithinartigen Substanzen ist dann durch Hoppe-Seyler (1879) und Heckel und Schlagdenhauffen (1886) gezeigt worden. Ersterer wies diese Verbindungen auch in Hefen nach. A. Beyer (1871) extrahierte Säuren mit Äther und Alkohol, ebenso Jacobson (1887); die weit höheren Phosphorzahlen der so gewonnenen Fette wiesen dann E. Schulze und seinen Mitarbeitern[1] den Weg zur Isolierung des „Lecithins" aus Pflanzensamen. Die von E. Schulze und Likiernik gewonnenen Präparate enthielten 3,7—3,8 % P, zeigten die Eigenschaften des Lecithins aus Eidotter und gaben die gleichen Spaltungsprodukte (Cholin, Glycerinphosphorsäure, Fettsäuren, darunter gesättigte und Ölsäure). Ähnliche Präparate wurden dann auch aus höheren Pilzen (Boletus edulis, Agaricus campestris) sowie aus Keimpflanzen gewonnen. Dagegen erwiesen sich Präparate aus Roggen- und Gerstensamen sehr phosphorarm (E. Schulze u. Frankfurt, W. Koch 1902); sie enthielten wenig mehr als 2 % P. E. Schulze und E. Winterstein zeigten dann[2], daß auch aus Leguminosensamen gewonnene Präparate im Phosphor- und Stickstoffgehalt, in der Cholin- und Fettsäurenausbeute vom „eigentlichen" Lecithin mehr oder weniger stark differieren können. Die Präparate aus Cerealiensamen sind dann von E. Winterstein mit mehreren Mitarbeitern[3] näher untersucht worden. Sie fanden den Kohlenhydratgehalt solcher Präparate und suchten durch Fraktionierung der Rohphosphatide zu einheitlichen Substanzen zu gelangen. Ihre Auffassung über die Natur der gewonnenen Präparate konnte der Verfasser nicht teilen. Auch die Angaben über besondere Spaltungsprodukte der pflanzlichen „Phosphatide" hat der Verfasser als irrtümlich erkannt. Auf Grund oben genannter Untersuchungen glaubte man einige Zeit, daß wesentliche Unterschiede zwischen tierischen und pflanzlichen Lecithinen oder Phosphatiden beständen, und J. Bang[4], der in seiner Monographie der Lipoide den Pflanzenphosphatiden kaum eine Seite widmet, meint

1) E. Schulze und Steiger, Zeitschr. für physiol. Chem. **13**. 365 (1889). — E. Schulze u. Likiernik, ebd. **15**. 405 (1891).

2) E. Schulze u. E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. **40**. 101 (1903).

3) E. Winterstein u. Hiestand, Zeitschr. f. physiol. Chem. **47**. 496 (1906). — **54**. 288 (1907). — E. Winterstein, ebd. **58**. 500 (1909). — E. Winterstein u. Smolenski, ebd. **58**. 506 (1909). — Smolenski, ebd. **58**. 522 (1909). — Njegovan, ebd. **76**. 1 (1911).

4) J. Bang, Chemie und Biochemie der Lipoide, S. 79 (1911).

sogar, „Lecithin kommt aller Wahrscheinlichkeit nach im Pflanzenreich nicht vor und ebensowenig finden sich andere aus dem Tierkörper bekannte Phosphatide". Die älteren Angaben von E. Schulze über Pflanzenlecithine hält er für überholt.

Der Verfasser stellte Präparate aus Bohnen, Erbsen, Hafersamen, Schwarzkiefersamen und Reis dar. Die Hydrolyse genügend vorgereinigter Präparate lieferte niemals irgendein Betain (Trigonellin und Glykokollbetain wurden als Spaltungsprodukte von Cerealienphosphatiden genannt), dagegen Colamin (Aminoäthylalkohol). Da erst das nähere Studium aller Spaltungsprodukte zu charakteristischen Merkmalen für die Reinheit oder Einheitlichkeit der Präparate führen kann, wurde auf eine Trennung der Komponenten des Gemisches von vornherein verzichtet. Die Präparate sind als Gemische von lecithinähnlichen Verbindungen (Cholin- und Colaminlecithine) mit Cerebrosiden zu betrachten, wobei es als sehr wahrscheinlich zu betrachten ist, daß wenigstens in den Präparaten aus reifen Samen, die einzig untersucht wurden, auch Spaltungsstücke, soweit sie lipoidlöslich sind, mit in die Rohphosphatidgemische gelangen. So läßt sich besonders der oft konstatierte geringe Stickstoffgehalt der Präparate mit dem Fehlen des basischen Restes in gewissen Komponenten erklären. Weiter wird es klar, daß je nach Art des Ausgangsmaterials und je nach Art der Extraktion die Präparate wesentlich verschiedene Eigenschaften und analytische Merkmale zeigen.

Ein prinzipieller Gegensatz zwischen den Präparaten aus Leguminosen- und Cerealiensamen einerseits und andererseits zwischen pflanzlichen Phosphatiden und tierischen braucht nicht angenommen zu werden. Die Präparate aus Cerealiensamen entfernen sich allerdings vom Lecithintypus mehr als jene aus Leguminosen, doch kann man, wie ich durch verschiedene Behandlung von Hafersamen zeigen konnte, auch bei einem und demselben Ausgangsmaterial je nach der Behandlung recht verschiedenartige Gemische zur Isolierung bringen.

Was die einzelnen Spaltungsprodukte anlangt, so sind die Fettsäuren noch sehr wenig untersucht; es ist aber sichergestellt, daß sowohl gesättigte wie ungesättigte auftreten. Wahrscheinlich ist auch das Vorhandensein einer höhermolekularen (und lipoidlöslichen?) Aminoverbindung, von welcher aber nicht gesagt werden kann, ob sie dem lecithinartigen Anteil angehört. Über die Glycerinphosphorsäure siehe S. 430.

Von den den Lipoiden zugehörigen Kohlenhydratkomplexen ist bisher einzig die offenbar dem Cerebrosidanteil angehörige Galaktose mit Sicherheit nachgewiesen worden. E. Winterstein und Hiestand hatten noch Glukose, Pentosen und Methylpentosen angegeben und diesen Befund mit der Assimilation der Kohlensäure in Verbindung gebracht, unter Hinweis auf die damals noch geltende Anschauung, daß auch das Chlorophyll eine Art Lecithin darstelle. Hoppe-Seyler hatte (1879)

die Meinung vertreten, sein „Chlorophyllan“ (s. bei Chlorophyll) vertrete im Lecithin die Fettsäure; das Chlorophyll wurde also als ein Chlorophyllanglycerinphosphorsäurecholinester aufgefaßt. Diese „Chlorolecithin-Hypothese“ fand in J. Stoklasa einen hartnäckigen Verteidiger, der den Untersuchungen Willstätters zum Trotz am Phosphorgehalt des Chlorophylls festhält.

Über Lecithine in andern, besonders in grünen Pflanzenteilen liegen fast nur quantitative Angaben vor.[1] Als geeignete Untersuchungsobjekte kämen wohl unreife, grüne Leguminosenfrüchte in Betracht, die nach Vageler[2] reich an Lecithin sind. Die Erforschung der pflanzlichen Lecithine dürfte nach Ansicht des Verfassers durch folgende Umstände erschwert worden sein. Als cytoplastische Stoffe (Czapek) sind die Lecithine zwar allgemein verbreitete Zellbestandteile, treten aber ihrer Menge nach zurück und sind in wasserreichen, grünen, lebenstätigen Organen schwer unzersetzt isolierbar, da die vorhergehende Trocknung des Materials, ehe mit organischen Extraktionsmitteln eingegriffen werden kann, mit einer biochemischen Hydrolyse verbunden ist. Das zumeist angewandte Ausgangsmaterial, reife Samen, ist zwar direkt mit indifferenten Lösungsmitteln extrahierbar, doch dürfte hier der Großteil der Lecithine bereits abgebaut und umgewandelt sein. Dafür spricht einmal die geringe Menge des quantitativ festgestellten Lipoidphosphors, dann die Natur der isolierten Präparate (s. oben), schließlich pflanzenphysiologische Erfahrungen und Überlegungen. Im Samennährgewebe werden während der Reifung Reservestoffe deponiert. Dabei wird der Phosphor der cytoplastischen Stoffe, die ihre Rolle beendigt haben, als Phytinphosphor festgelegt, die Fettsäuren bilden mit dem Glycerin das „Reservefett“ der reifen Samen; auch der Stickstoff findet zur Bildung von Reserveprotein Verwendung. Ein Teil der Lecithine ist zur Zeit der Verarbeitung in solchen Zwischenstadien des Stoffwechsels vorhanden, die in ihren analytischen Eigenschaften zwischen Fetten und Lecithinen stehen und damit wenigstens teilweise dem Lecithin mehr oder weniger hartnäckig anhaften. Wenn man will, kann man auch die Colaminlecithine als solche Stoffwechselprodukte, nämlich als unmethylierte Lecithine betrachten. Durch die Abspaltung der Alkamine (Cholin, Colamin) wird der Platz zur Aufnahme unorganischer Basen frei. Dies wäre die natürlichste Erklärung, warum man bisweilen Lecithinpräparate mit nicht unbeträchtlichem Gehalt an Ca, Fe, (Mn) gefunden hat.

Die Zwischenprodukte des Lecithinabbaus sind bisher niemals für sich in Planzenorganen nachgewiesen oder isoliert worden. Man kann

1) Über das Möhrenlecithin s. H. Euler und Nordenson, Zeitschr. f. physiol. Chem. **56**. 231 (1908). Über Lecithindarstellung aus grünen Organen s. R. Fritsch, ebd. **107**. 165 (1919).

2) H. Vageler, Biochem. Zeitschr. **17**. 189 (1909).

auch nicht sagen, in welcher Reihenfolge die Komponenten sich loslösen. Man könnte denken, daß als intermediäres Spaltungsprodukt von Lecithinen auch Difettsäureester des Glycerins natürlich auftreten, doch scheint dies nicht der Fall zu sein, wenigstens ist eine ältere Angabe, wonach im Rüböl das Dierucin auftrete (Reimer und Will 1886), von Reimer (1907) insofern richtiggestellt worden, als es sich um ein Zersetzungsprodukt alten Rüböls gehandelt haben dürfte.

Die Fettsäuren treten als Monoacylderivate in den unten näher besprochenen Estern der Phytosterin- und Wachsalkohole auf. In den Hauptbestandteilen des „Rohfetts", den Glyceriden, sind sie ausschließlich als Triacylverbindungen vorgefunden worden. Man bezeichnet diese Verbindungen meist als Fette schlechtweg. Daneben hat sich der Ausdruck Triglyceride eingebürgert, obwohl er unrichtig gebildet ist, da es sich um Tri-Fettsäuren-, aber nicht um Tri-Glycerin-Verbindungen handelt.

Die Fette.

(Reservefette, Triglyceride, Neutralfette.)

Die Isolierung einheitlicher Triglyceride begegnet ähnlichen Schwierigkeiten wie jene einheitlicher Lecithine. Die Fettsäurenglyceride treten als bei weitem vorherrschender Hauptbestandteil der Fette (Rohfette) in Gemischen auf, die sich einzig durch die Natur der Fettsäuren unterscheiden. Zur Isolierung einheitlicher Bestandteile lag selten ein Interesse vor, daher sind nur ausnahmsweise solche einheitliche (oder für einheitlich angesehene) Präpärate gewonnen worden. Man glaubte früher, daß in den Glyceriden stets 3 Moleküle der gleichen Fettsäure gebunden seien. Die älteren Angaben über das Vorkommen von Tristearin, Tripalmitin, Triolein usw. besagen daher nicht viel. Daß derartige Glyceride natürlich vorkommen, ist sicher. Am zuverläßlichsten dürften die folgenden Angaben sein:

Trilaurin, $C_3H_5 \cdot (CO_2 \cdot C_{11}H_{23})_3$, im Lorbeeröl, Cocosnußöl, Öl der Pichurimbohnen von Nectandra Puchury, u. a. F. 46°.

Trimyristin, $C_3H_5 \cdot (CO_2 \cdot C_{13}H_{27})_3$, in der Muskatbutter, der Ochocobutter, im Virolafett, der Irvingiabutter, u. a. F. 56°.

Tripalmitin, $C_3H_5 \cdot (CO_2 \cdot C_{15}H_{31})_3$, aus Palmöl gewinnbar, dürfte sehr verbreitet sein (bei Wehmer 77 Fundorte). F. 65°.

Tristearin, $C_3H_5 \cdot (CO_2 \cdot C_{17}H_{35})_3$. Bei Wehmer 59 Fundorte. F. 71°.

Triolein, $C_3H_5 \cdot (CO_2 \cdot C_{17}H_{33})_3$, flüssig, erstarrt bei —6°. Besonders in flüssigen Fetten (Ölen) als Lösungsmittel der festen Glyceride. Bei Wehmer 97 Fundorte. In der älteren Literatur werden die letztgenannten Glyceride meist als Palmitin, Stearin und Olein bezeichnet.

Trierucin, $C_3H_5 \cdot (CO_2 \cdot C_{21}H_{41})_3$, kann aus Tropaeolumöl leicht gewonnen werden. F. 31°.

Den ersten sicheren Nachweis des natürlichen Auftretens gemischter Glyceride erbrachte R. Heise (1896), der im Mkanifett von Allanblackia (Stearodendron) Stuhlmanni Oleodistearin, F. 44°, fand. Dieses Glycerid kommt auch im Cacaofett vor, im Fett von Garcinia indica, Mangifera indica und im Borneotalg. Oleodipalmitin, F. 37°, im Cacaofett, Fett von Sapium sebiferum.

Neuerdings wird die physikalische Trennung der Fettkomponenten durch die Destillation des Fetts im Vakuum des Kathodenlichts ausgeführt. A. Böhmer und J. Baumann[1] erhielten so aus Cochin-Cocosfett: Laurodimyristin, F. 38°, Palmitodimyristin, F. 45°, Stearodipalmitin, F. 55°. Die Hauptmenge bestand aus Myristodilaurin, F. 33°, und Caprylolauromyristin, F. 15°. Die letztere Verbindung würde also drei verschiedene Fettsäuren enthalten. Klimont hatte früher (1901) ein Palmito-Oleo-Stearo-Triglycerid für das Cacaofett angegeben, später (1905) aber nur die beiden oben genannten Glyceride gefunden.

Im übrigen hat sich die außerordentlich reichhaltige Literatur über die Fette nur mit dem Gesamtfett befaßt. Die Chemie der Fette wurde eingeleitet durch die Entdeckung des Glycerins (Scheele 1784) und die klassischen Arbeiten Chevreuls (seit 1815), der mehrere der wichtigsten Fettsäuren kennen lehrte und ihre Verbindung mit dem Glycerin zu Fetten erkannte. Über die an der Zusammensetzung von Glyceriden beteiligten Säuren siehe Seite 101—106 (aliphatische Monocarbonsäuren, Hydnocarpussäuren) und S. 120 (Japansäuren, Dicarbonsäuren). Die niedersten Fettsäuren sowie Oxysäuren (S. 124) findet man nur vereinzelt. Die Säuren der Reihe C_{18} überwiegen. Unter diesen befinden sich die doppelt ungesättigten Linolensäuren, $C_{18}H_{30}O_2$, von welchen Heiduschka[2] jetzt 3 Isomere ($\alpha-\gamma$) unterscheidet. Das Vorkommen der Heptadecylsäure (Daturinsäure, Margarinsäure) ist wieder in Frage gestellt, da sich die für Heptadecylsäure gehaltenen Säuren des fetten Öls der Nachtkerze (Oenothera biennis)[2] und des Erdnußöls[3] doch wieder als Gemische von Palmitinsäure mit höheren Säuren erwiesen.

Die Rolle der Fette als Reservestoffe ist seit 1838 (Meyen) klarer erkannt worden. Die außerordentliche Verbreitung dieser Reservestoffe in den Samennährgeweben ist besonders von Nägeli (1858) gezeigt worden. Weitaus die Mehrzahl der Pflanzenfamilien führen hauptsächlich Fett als Reservestoff der Samen und wo Stärke vorherrscht, ist doch der Embryo vielfach fettreich, wie bei den Cerealiensamen. In den Wurzeln,

1) A. Böhmer u. J. Baumann, Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußm. **40**. 97 (1920).

2) Heiduschka u. Lüft, Arch. d. Pharm. **257**. 33 (1919).

3) Heiduschka u. Felser, Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel **38**. 241 (1919).

Knollen, Zwiebeln usw. tritt das Fett gegenüber den Kohlenhydraten in der Regel sehr zurück. Der Fettgehalt der Baumstämme (im Winter, weichholzige, Birke, Linde, Fettbäume) ist lange übersehen worden.

Bei fettreichen Samen kann der Fettgehalt bis 60 % und mehr ausmachen. Diese Samenfette sind meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Öle); höher schmelzende Fette findet man bei einigen tropischen Fetten („Butter", Cacaobutter, Muskatbutter usw.). Letztere sind meist reich an Stearinsäure und haben auch höhere spezifische Gewichte als die Öle. Die Erstarrungspunkte solcher Fette liegen um einige Grade tiefer als die Schmelzpunkte. Eine Reihe von Fetten zeigt auch zweierlei Schmelzpunkte.

Die Fette werden durch Alkalien und Säuren bei höherer Temperatur in Glycerin und Fettsäuren gespalten. Ebenso durch die in den Pflanzen auftretenden spezifischen Enzyme, die Lipasen. Die Fette lösen sich leicht in Äther, Petroläther, Chloroform, schwerer und ungleich schwer in Alkohol. Die mit Äther usw. gewonnenen Pflanzenauszüge enthalten das Rohfett, das in der Regel auch freie Fettsäuren einschließt, daneben auch kleine Mengen von Phytosterinen, die ursprünglich ebenfalls als Fettsäureester vorhanden sein können.

Phytosterinester.

Bei der Hydrolyse der reinen Glyceride durch Natron- oder Kalilauge entstehen ausschließlich wasserlösliche Verbindungen, Glycerin und die Alkalisalze der Fettsäuren, die Seifen. Der Vorgang wird daher Verseifung genannt und im übertragenen Sinn nennt man vielfach Hydrolysen, besonders jene von Estern, Verseifungen. Das was bei der Hydrolyse von Rohfetten unlöslich bleibt, nennt man das „Unverseifbare", eine allerdings recht unsachgemäße Bezeichnung, da es sich vielfach um höhere Alkohole handelt, die natürlich keine wasserlöslichen Salze zu bilden vermögen, die aber in Form von Säureestern ursprünglich vorlagen und somit durch die „Verseifung" in Freiheit gesetzt wurden. Dies gilt besonders für die Sterinalkohole, deren Nachweis in der Regel erst durch die Verseifung, d. h. Wasserlöslichmachung der andern Komponenten des Rohfetts gelingt. Aus diesen Gründen ist man sehr ungenügend darüber orientiert, ob die Phytosterine in der Regel als solche oder in Form von Fettsäureestern auftreten. Ebenso weiß man wenig Sicheres über die Art der mit den Sterinen verbundenen Fettsäuren und nimmt an, daß es sich in der Regel um die verbreitetsten Fettsäuren, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure handle. Czapek (1913) nennt als nachgewiesene Phytosterinester: Palmitylphytosterinester in der Wurzel von Aristolochia argentea (Hesse 1895), Oleylphytosterinester von Polygonum Persicaria (Horst 1901), Arachimsäureester des Rham-

nols (Jowett 1905). Nach J. Smedley und E. M. Thomas[1] kommt das Sterin der Hefe, teils frei, teils in Form von Fettsäureestern vor. Sie halten es für identisch mit dem Ergosterin von Tanret (s. S. 167). Das Mykol der Tuberkelbazillen (s. S. 168) kommt nach A. Goris[2] sowohl frei wie als Ester der Stearin- und Palmitinsäure vor. Über Isovaleriansäureester hochmolekularer phytosterinartiger Alkohole s. S. 260.

Wachse.

Unter Wachsen versteht man Ester höherer Alkohole mit Fettsäuren. Die natürlichen Wachse sind aber nur zum Teil aus solchen Estern mit „unverseifbaren" Komponenten zusammengesetzt. Man findet sie vergesellschaftet mit Neutralfetten und andern Lipoiden; auch gibt es verschiedene Übergänge zwischen Wachsestern, Phytosterinestern und Glyceriden. Gewisse Pflanzenprodukte, wie z. B. das sogenannte Japanwachs, sind der Hauptsache nach Fette, die aber ihres hohen Schmelzpunktes wegen als Wachse bezeichnet werden. Andererseits werden bisweilen Ester hochmolekularer Verbindungen beschrieben, die nicht als Wachse bezeichet werden. So haben Goris und Vischniac[3] aus Potentilla Tormentilla eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{33}H_{50}O_{10} \cdot 5\,H_2O$ gewonnen, das Tormentol, das sich in eine hochschmelzende Säure (F. 280°) und einen ebensolchen Alkohol (F. 310°) zerlegen läßt. Das insektentötende Prinzip des Insektenpulvers von Chrysanthemum cinerariifolium ist nach Yamamoto[4] ein Ester, der einen gelben Sirup vom charakteristischen Geruch des Insektenpulvers bildet. Beim Verseifen entstehen unter Verlust der insektentötenden Wirkung Alkohole der Formel $C_{21}H_{34}O$ (F. 199°) und $C_{27}H_{46}O$ (F. 175—179°) und Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{16}H_{32}O_2$.

Einige Pflanzenwachse haben technische Bedeutung erlangt und sind daher wiederholt untersucht worden, wie das Carnaubawachs der Blätter der Wachspalme Copernicia cerifera. Wachsausscheidungen findet man außer bei Blättern auch bei Blüten, Früchten, in Milchsäften. Siehe auch bei Kork und Kutikula S. 270. Über Wachsalkohole und Wachssäuren s. S. 106, 111—114.

Aus dem gleichzeitigen Vorkommen von Alkoholen und Säuren derselben Ordnung, wie z. B. des Cerins, Cerotinsäure-Cerylester, $C_{26}H_{51}O \cdot OC_{26}H_{53}$, darf man auf die Entstehung der Komponenten im Sinne der Reaktion von Cannizzaro schließen. Es ist aber zu bemerken, daß die meisten Wachse dieser Art bisher ausschließlich als Insektenwachse konstatiert wurden und daß die sichere Formulierung dieser untereinander so ähnlichen hochmolekularen Alkohole und Säuren schwierig

1) J. Smedley u. E. M. Thomas, Biochem. Journ. **14**. 483 (1920).
2) A. Goris, Annal. Inst. Pasteur. **34**. 497 (1920).
3) Goris u. Vischniac, Compt. rend. de l'acad. **160**. 77. (1915).
4) R. Yamamoto, Chem. Zentralbl. 1920 III. 517.

ist. Das Cerin, welches fast ausschließlich das chinesische Insektenwachs bildet, ist auch im Pflanzenreich wiederholt nachgewiesen, so im Palmwachs südamerikanischer Palmen (Ceroxylon), im Opium, im Wachs der Cocablätter, neuerdings[1] im Wachs der Blätter der schwarzen Rauschbeere (Empetrum nigrum). A. Gascard[2] gibt neuerdings dem Cerylalkohol die Formel $C_{27}H_{56}O$ und behauptet ferner, die Cerotinsäure des chinesischen Wachses sei von jener des Bienenwachses verschieden und entspreche der Formel $C_{27}H_{54}O_2$. Nach Gascard[3] kommt dem Melissylalkohol (Myricylalkohol, s. S. 113) des Bienenwachses die Formel $C_{31}H_{64}O$ zu, was Heiduschka und Gareis[4] insofern bestätigen, als sie die gleiche Formel dem Alkohol des Bienenwachses geben, den Melissylalkohol aus Carnaubawachs aber als $C_{30}H_{61}OH$ (F. 87,5°) formulieren. Auch die Melissinsäuren der beiden Wachsarten sollen nicht identisch sein und den analogen Unterschied der Zusammensetzung aufweisen. Sie fanden ferner im Carnaubawachs einen Alkohol $C_{27}H_{56}O$, F. 76° (s. oben).

Nach Lipp und Kovács[5] enthält das ostindische Gheddawachs Cerylester verschiedener Säuren, darunter der Margarinsäure (s. S. 103 und 439) und zweier isomerer Oxymargarinsäuren, $C_{17}H_{34}O_3$, F. 58° und 71°. Die höchstschmelzende Säure, F. 95°, ist die Gheddasäure, $C_{34}H_{68}O_2$.

Einen wesentlich andern Aufbau als die bisher genannten pflanzlichen und auch tierischen (Insekten) Wachse zeigen nach den Untersuchungen von Bougault und Bourdier[6] jene der Coniferenblätter. Sie fanden in den Nadeln von Juniperus communis und J. Sabina, Picea excelsa, Pinus silvestris, Thuja occidentalis Wachse, welche keine alkoholischen Anteile aufwiesen, vielmehr innere Ester aliphatischer Oxysäuren wie Sabinin-, Juniperinsäure darstellten. Die Verbindungen wurden als Coniferenwachse oder

Estolide

bezeichnet. Diese natürlichen Coniferenwachse sind nicht einheitlich. Durch alkoholisches Kali werden sie so gespalten, daß Oxysäuren in Freiheit gesetzt werden. Die Konstitution der noch nicht genauer erforschten Verbindungen läßt sich durch das Schema ausdrücken:

$$HO\cdot C_nH_{2n}\cdot COOH + HO\cdot C_nH_{2n}\cdot COOH \rightarrow HO\cdot C_nH_{2n}\cdot CO\cdot O\cdot C_nH_{2n}\cdot COOH.$$

Bei mehreren Komponenten: $HO\cdot C_nH_{2n}\cdot CO\cdot(OC_nH_{2n}CO)_x\cdot O\cdot C_nH_{2n}\cdot COOH$. Für Sabininsäure oder Oxylaurinsäure ist $n = 12$, für Juniperinsäure

1) L. van Itallie, Pharm. Weekbl. **55**. 709 (1918).
2) A. Gascard, Compt rend. de l'acad. **170**. 1326 (1920).
3) Ders., ebd. **170**. 886 (1920).
4) Heiduschka u. Gareis, Journ. prakt. Chem. (2) **99**. 293 (1919).
5) Lipp u. Kovács, ebd. (2) **99**. 243, 256 (1919).
6) Bougault u. Bourdier, Compt. rend. de l'acad. **147**. 1311 (1908). **150**. 874 (1910). — Bougault, Journ. Pharm. et Chim. (7) **3**. 101 (1911).

n = 16. Im Wachs von Juniperus Sabina, vielleicht auch bei Thuja wurde ferner die Thapsiasäure nachgewiesen, der als Dicarbonsäure eine etwas verschiedene Stellung in diesen Estoliden zukommen müßte. Die Thapsiasäure ist ein Oxydationsprodukt der Juniperinsäure, könnte daher vielleicht der Oxydation von Juniperinsäureestoliden ihre Entstehung verdanken.

Stickstoffhaltige Ester. — Cholinester.

Außer im Cholinlecithin tritt das Cholin auch noch als Ester der Essig- und der Sinapinsäure natürlich[1] auf. Das Acetylcholin (s. S. 95) bildet nach Boruttau und Cappenberg[2] neben p-Oxyphenyläthylamin einen wirksamen Bestandteil des während des Krieges als Mutterkornersatz herangezogenen Hirtentäschelkrauts (Capsella bursa pastoris).[3] Das Sinapin, $C_{16}H_{25}NO_6$, ist der Cholinester der Sinapinsäure (s. S. 205). Es ist zuerst von Henry und Garot 1825 im Samen des schwarzen Senfs (Sinapis nigra) nachgewiesen worden. Es tritt hier und bei Turritis glabra als Salz der Rhodanwasserstoffsäure auf. Das Sinapin selbst zerfällt beim Isolierungsversuch in Cholin und Sinapinsäure. Wahrscheinlich ist das Sinapin verbreiteter und sein Vorkommen beschränkt sich nicht nur auf Cruciferen. Darauf deutet das Auftreten der Sinapinsäure neben Cholin in Weizenkeimen.[4] Im Sinalbin (s. S. 387) tritt das Sinapin als Salz des p-Oxybenzylsenfölsulfat-Glukosids auf.

Alkaloidester.

Hier sind mit einer Ausnahme nur solche Ester näher zu bezeichnen, die wie die Cholinester den Stickstoff im basischen Anteil (Alkamin) enthalten. Die übrigen Alkaloidester sind durchwegs Ester des Methylalkohols und wurden bereits bei den einfachen Alkaloiden beschrieben (s. auch S. 97 und 414). Die Cocaine sind Ester des Ecgonins mit aromatischen Säuren und mit Methylalkohol, da das Ecgonin (s. S. 237) nicht nur Alkamin, sondern gleichzeitig auch Carbonsäure ist. Die oben erwähnte Ausnahme betrifft das Lycaconitin, dessen eines Spaltungsprodukt, die Anthranilsäure, als Aminocarbonsäure einerseits mit dem Alkamin Lycoctonin, den Ester Lycaconin, andererseits mit der Bernsteinsäure das Amid (s. dort) Lycoctoninsäure bildet.

---

1) Über künstliche Cholinester von Fettsäuren siehe Fourneau und Page, Bull. Soc. chim. (4) **15**. 544 (1914).

2) H. Cappenberg, Apoth.-Zeitg. **35**. 261 (1920).

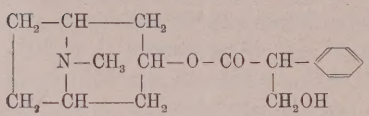
3) Nach Wasicky (Apoth.-Zeitg. **35**. 277 [1920]) handelt es sich nur um die Wirkung der Kalisalze; Bodinus (ebd **35**. 183 [1920]) bestreitet das Vorkommen von „Alkaloiden". Die Wirkung wird der Bursa- oder Bursolsäure zugesprochen. Siehe auch Cl. Grimme, Münch. med. Wochenschr. **66**. 1117 (1919). Die neuere Literatur zusammengestellt bei L. Kroeber, Südd. Apoth.-Zeitg. **60**. 1087 (1920).

4) Power u. Salway, Pharm. Journ. (4) **37**. 117 (1913).

$$\text{Lycaconitin } C_{36}H_{46}N_2O_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{Bernsteinsäure } C_4H_6O_4 \\ \text{Lycaconin } C_{32}H_{44}N_2O_8 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Anthranilsäure } C_6H_4(NH_2)COOH \\ \text{Lycoctonin } C_{25}H_{41}NO_8 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Lycoctoninsäure} \\ C_{11}H_{11}NO_5 \end{array} \right.$$

Lycaconitin ist also Succinyllycaconin, das Lycaconin Anthranoyllycoctonin und bildet als solches den einzigen bisher näher beschriebenen Pflanzenstoff, der einen Ester zweier stickstoffhaltiger Verbindungen, einer Aminosäure und eines Aminoalkohols darstellt. Lycaconin bildet glänzende Blättchen. F. 155°.[1]

Solanaceenalkaloide. Tropeine (Tropinester). Atropin,



$C_{17}H_{23}NO_3$, entdeckt 1831 von Mein in der Tollkirsche (Atropa belladonna); kommt hier in allen Pflanzenteilen vor, auch in andern Solanaceen, doch ist es fraglich, ob es vorgebildet ist, da es leicht durch Inaktivierung des stereoisomeren Hyoscyamins entsteht. Das als Daturin bezeichnete Alkaloid des Stechapfels (Datura strammonium) ist mit Hyoscyamin identisch, das Duboisin-Merck enthält die ätherlöslichen Gesamtalkaloide der Blätter von Duboisia myoporoides, in der Hauptsache Hyoscin und etwas Hyoscyamin. Atropin bildet bei 115° schmelzende Prismen; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Wasser. Inaktiv; reagiert alkalisch, schmeckt bitter. Sehr giftig (Pupillenerweiterung, Belladonna! Tobsucht bei schweren Vergiftungen, Tollkirsche!). Atropin ist Tropasäure-Tropinester. Partialsynthese von Ladenburg (1879), Totalsynthese von Willstätter (1903).

Hyoscyamin ist die linksdrehende Form des Atropins, in Hyoscyamusarten (Bilsenkraut) und anderen Solanaceen. Nadeln, F. 108°. Bei der Hydrolyse mit heißem Wasser entsteht l-Tropasäure. Wirkt ähnlich wie Atropin. Ein isomeres, ebenfalls linksdrehendes Alkaloid, das Pseudohyoscyamin fand Merck 1892 in Duboisia myoporoides. Wenig giftig. Anderson (1911) beschreibt ein aus den Früchten von Solanum dulcamara erhaltenes Alkaloid, das er Solanin nennt und welches ein Atropinisomeres zu sein scheint. Carr und Reynolds (1912) fanden Norhyoscyamin in verschiedenen Solanaceen. Es ist eine sekundäre Base (ohne Methylgruppe am Stickstoff).

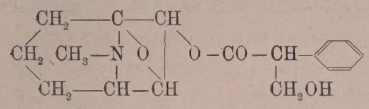
Mandragorin, $C_{17}H_{23}NO_3$, aus Atropa mandragora, harzartige Masse; bei der Spaltung entsteht Atropasäure.

Belladonin und Atropamin (Apoatropin), $C_{17}H_{21}NO_2$, sind isomere, wahrscheinlich stereoisomere Alkaloide, die durch Wasserentziehung

1) H. Schulze u. E. Bierling, Arch. d. Pharm. **251**. 8 (1913).

aus Atropin gewonnen werden können und auch in der Tollkirsche sich vorfinden. Das erstere ist harzig; Atropamin kristallisiert, F. 61°, inaktiv. Die Hydrolyse liefert neben Tropin Atropasäure.

Scopolamin (Hyoscin, Atroscin), $C_{17}H_{21}NO_4$, in Solanaceen verbreitet. Nach H. King[1] sind elf stereoisomere Formen möglich. Atroscin ist eine mit 2 Molekülen Wasser kristallisierende inaktive Form; F. 37°. Scopolamin ist linksdrehend; kristallisiert. F. 59°. Die Hydrolyse liefert Tropasäure und Scopolin (Oscin). Nach K. Heß[2] kommt dem Scopolamin die folgende Konstitution zu:



Meteloidin[3], $C_{18}H_{21}NO_4$, in Datura meteloides wird hydrolytisch gespalten in Tiglinsäure und Teloidin. Nadeln, F. 142°.

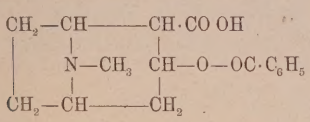
In den Zwiebeln von Buphane disticha (Haemanthus toxicarius) fand Tutin[4] neben kleinen Mengen von Narcissin zwei Alkaloide, von denen das eine, stärker saure als Buphanin bezeichnete, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali das Buphanitin $C_{23}H_{24}N_2O_6$ liefert. Nach Lewin[5] ist das Hämantin $C_{18}H_{23}NO_7$ das wirksame Alkaloid dieser Zwiebel; nach seinem chemischen und pharmakologischen Verhalten soll es den Tropinbasen verwandt sein. Der Saft der Zwiebel wird von den Hottentotten als Pfeilgift verwendet.

Alkaloide der Cocablätter.

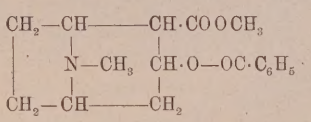
Tropacocain, $C_{15}H_{19}NO_2$, in javanischen Cocablättern, schließt sich als Tropinderivat den Tropeinen der Solanaceen an. Es ist ein optisch inaktiver Benzoesäureester des Pseudotropins. Unlöslich in Wasser. F. 49°.

Benzoylecgonin, $C_{16}H_{19}NO_4$, Spaltungsprodukt des Cocains beim Kochen mit Wasser, begleitet das Cocain in geringer Menge. Prismen, F. 195°.

Cocain, $C_{17}H_{21}NO_4$, das wichtigste Alkaloid der Cocablätter, von Erythroxylon coca, entdeckt von Niemann 1860. Es ist der Methylester



Benzoylecgonin



Cocain

des Benzoylecgonins. Monokline Säulen, F. 98°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; reagiert alkalisch, linksdrehend,

1) H. King, Journ. Chem. Soc. **115**. 476. 974 (1919).
2) K. Heß, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 1947 (1919).
3) Pyman u. Reynolds, Journ. Chem. Soc. **93**. 2077 (1908).
4) Tutin, Journ. Chem. Soc. **99**. 1240 (1911).
5) Lewin, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **68**. 333 (1912); Tutin, ebd. **69**. 314 (1912).

sehr bitter; viel angewandtes Lokalanästheticum; giftig. Totalsynthese von Willstätter 1903.

Cinnamoylcocain, $C_{19}H_{23}NO_4$, Begleiter des Cocains, reichlich besonders in javanischen Cocablättern. Es ist der Zimtsäureester des Ecgoninmethylesters. Nadeln. F. 121°. Linksdrehend.

Truxilline, α und β, $C_{38}H_{46}N_2O_8$, amorphe Nebenalkaloide des Cocains, analog zusammengesetzt wie die obigen; an Stelle der Benzoesäure bzw. Zimtsäure sind hier die α- und β-Truxillsäuren mit dem Ecgoninmethylester verbunden.

In den folgenden zusammengesetzten Alkaloiden ist die chemische Struktur des basischen Anteils unbekannt.

Alkaloide von Veratrum Sabadilla.

Cevadin (Veratrin, „kristallisiertes Veratrin"), $C_{32}H_{49}NO_9$, Prismen aus Alkokol. F. 205°. Optisch inaktiv. Ungemein giftig. Es ist der Cevinester der Tiglinsäure. Das Molekül läßt sich folgendermaßen auflösen:

$$CH_3-CH=C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO\cdot O\end{matrix}C_{27}H_{41}NO_6-OH.$$

Veratridin oder amorphes Veratrin ist ein weiterer Bestandteil des rohen „Veratrins", welches außerdem noch Sabadillin (Cevadillin) und mehrere sehr unvollkommen bekannte Alkaloide enthält. Veratridin ist der Ester der Veratrumsäure mit dem Alkamin Verin, welches mit Cevin vielleicht identisch ist.[1] Von den beiden von E. Merck 1890 isolierten Alkaloiden, Sabadin, $C_{29}H_{51}NO_8$, und Sabadinin, $C_{27}H_{43}NO_8$, erwies sich letzteres als mit Cevin identisch.[2] Über Protoveratrin s. S. 288.

Ein dem Cevadin in den Reaktionen und der physiologischen Wirkung nahestehendes Alkaloid ist das Zygadenin, $C_{39}H_{63}NO_{10}$, der Death-Camas-Blätter von Zygadenus intermedius, einer den Veratrumarten nahestehenden Liliacee.[3]

Alkaloide der Aconitumarten.

Atisin, $C_{22}H_{31}NO_2$, in Aconitum heterophyllum, ungiftig.

Pikroaconitin, $C_{32}H_{45}NO_{10}$, Spaltungsprodukt und Begleiter des Aconitins.

Indaconitin, $C_{34}H_{47}NO_{10}$, in Aconitum Chasmanthum.

Aconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, Alkaloid des blauen Eisenhuts (Aconitum napellus, entdeckt 1833 von Geiger und Hesse. Auch in A. ferox.

Japaconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, in Aconitum japonicum.

Bikhaconitin, $C_{36}H_{51}NO_{11}$, in Aconitum spicatum.

---

1) Über den Abbau des Cevins siehe M. Freund u. A. Schwarz, Journ. prakt. Chem. (2) **96**. 236 (1918).

2) K. Heß u. H. Mohr, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 1984 (1919).

3) Heyl, Hepner u. Loy, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**. 258 (1913).

Pseudaconitin, $C_{36}H_{51}NO_{12}$, in Aconitum ferox.

Lappaconitin, $C_{34}H_{48}N_2O_8$, in Aconitum septentrionale, neben den amorphen Basen Cynoctonin und Septentrionalin.

Lycaconitin, $C_{36}H_{46}N_2O_{10}$, in Aconitum lycoctonum, neben seinem dimeren, dem Myoctonin, $(C_{36}H_{46}N_2O_{10})_2$.

Über die Spaltbasen s. S. 292. Über das Lycaconitin s. S. 443.

Aconitin[1] bildet Prismen; F. 197—198°. Schwach alkalisch, rechtsdrehend. Ungemein giftig. Es ist der Essigsäure- und Benzoesäureester des Aconins. Das isomere Japaconitin liefert die gleichen Spaltungsprodukte. Pikroaconitin ist Benzoylaconin. Pseudaconitin ist der Essig- und Veratrumsäureester des Pseudaconins. Indaconitin ist wahrscheinlich der dem Pseudaconitin entsprechende Benzoesäureester. Bikhaconitin ist der Essig- und Veratrumsäureester eines sauerstoffärmeren Alkamins.

Chlorophyll.

Literatur:[2]

R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. 1913.

L. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle. 1909.

Die Konstitution des grünen Farbstoffs der Blätter ist durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Willstätter[3] und seinen Schülern (1906—1914) bis auf Einzelheiten aufgeklärt worden. Das Blattgrün besteht aus zwei Komponenten Chlorophyll *a* und *b*. Beide sind Phytol- und Methylalkoholester der Magnesium und Stickstoff enthaltenden kompliziert gebauten Lactamtricarbonsäuren Chlorophyllin *a* und *b*.

Historisches. Die ersten sicheren Mitteilungen über die Extraktion der grünen Blattsubstanz durch organische Lösungsmittel gehen auf das 17. Jahrhundert zurück (N. Grew 1682). Reaktionen des gelösten Farbstoffs beschrieb Boerhave († 1738), Rouelle (1771). Eine zusammenfassende Beschreibung gab Senebier 1782; er betrachtet den Farbstoff als eine harzartige Substanz, beobachtete seine Bildung und Zerstörung durch Licht und zeigte, daß er sich im inneren Blattgewebe, nicht in der Epidermis befinde. Berthollet fand den Stickstoffgehalt und die Zerstörung des Farbstoffs durch Chlor (1790). Größerem Interesse begegnete der Blattfarbstoff erst nach den Entdeckungen des Ingenhousz, speziell nach dem Beweise, daß nur in grünen Pflanzenteilen die Kohlensäurezersetzung und damit der Aufbau neuer Pflanzensubstanz stattfinde

1) Neuere Ergebnisse der Konstitutionsforschung siehe Carr, Journ. Chem. Soc. **101**. 2241 (1912). — Brady, ebd. **103**. 1821 (1913). — Barger u. Field, ebd. **107**. 231 (1915). — H. Schulze u. Liebner, Arch. d. Pharm. **251**. 453 (1913).

2) Über die Rolle des Chlorophylls im Assimilationsprozeß s. Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. 1918.

3) Annal. d. Chem. Bd. **350** — **404**. — Eine letzte Arbeit: Willstätter, Schuppli u. Mayer, Annal. d. Chem. **418**. 121 (1919). Über Phytol II.

(1796). Wenig neues brachten die Versuche von Proust 1802 und Vauquelin 1812. Der Farbstoff, dessen Natur und Bindungsform noch lange unbekannt blieb, wurde meist als „fécule“ oder grünes Satzmehl bezeichnet, da er sich beim Auspressen grüner Blätter mit Stärkemehl, Eiweiß und anderen Stoffen zum Teil entfernen ließ und mit diesen Stoffen absetzte. Der Name Chlorophyll stammt von Pelletier und Caventou (1817), die in einer späteren Untersuchung (1832) bemerkten, daß die Farbstofflösung ein Gemisch von Verbindungen einschließe. Erst die Untersuchungen von Berzelius (1838) gaben der chemischen Forschung die Grundlage. Er stellte den Farbstoff in Substanz dar, fand auch die gelben Begleiter, die er als Xanthophyll bezeichnete. Berzelius behandelte die alkoholischen Auszüge mit starken Säuren und Alkalien in der Meinung, das Chlorophyll wäre gegen diese Agentien widerstandsfähig. So hatte er nur Produkte tiefgehender Zersetzung isoliert. Analysen des Farbstoffs gaben Mulder (1844), Morot (1849). Mulder gab ihm die Formel $C_{18}H_{18}N_2O_8$. Verdeil fand in seinen Präparaten Eisen und stellte die Hypothese der Verwandtschaft des Blatt- mit dem eisenhaltigen Blutfarbstoff auf. Pfaundler (1860) fand ebenfalls Eisen, aber keinen Stickstoff bzw. nur Spuren. Der Eisengehalt ist dann noch öfters behauptet worden, 1873 von Horford, 1877 von Wiesner, noch 1891 von E. Schunck, ferner von Gris, Hofmeister, Hansen, Griffiths. Als eisenfrei betrachtete man das Chlorophyll erst seit den Arbeiten von Macchiati (1888) und besonders von Molisch (1892). Fremy hatte in seinen Untersuchungen (1860—1877) zuerst angenommen, daß der beim Behandeln des Abdampfrückstandes eines Extraktes mit Salzsäure und Äther in den letzteren übergehende gelbe Farbstoff („Phylloxanthin“) der alkoholische, der in der Säure verbleibende blaue Körper („Phyllocyanin“) der saure Anteil des Chlorophylls sei. Dieses selbst betrachtete er als den Ester der beiden, also als eine Art gefärbten Fettes. Später nahm er an, daß beide Teile in Mischung vorlägen. F. Hoppe-Seyler stellte 1879 sein Chlorophyllan dar, ein kristallisiertes Präparat, das nach unseren heutigen Kenntnissen als eine veränderte Chlorophyllsubstanz betrachtet werden muß. Bei der Extraktion mit heißem Alkohol wird der Farbstoff durch die Einwirkung der Pflanzensäuren verändert. Im gleichen Jahre arbeitete auch Gautier nach ähnlichen Methoden. Seine Analysen mögen jenen Mulders, Hoppe-Seylers und der Zusammensetzung des reinen Chlorophylls *a* (nach Willstätter) gegenüber gestellt werden:

Mulder 1844	Gautier 1879	Hoppe-Seyler 1879	Willstätter 1911
C . . 55,00%	C . . 74,00%	C . . 73,40%	C . . 73,17%
H . . 4,50%	H . . 9,80%	H . . 9,70%	H . . 8,15%
N . . 6,68%	N . . 4,15%	N . . 5,60%	N . . 6,21%
	Spuren von	P . . 1,37%	P . . —
	Mg, Ca	Mg . 0,34%	Mg . 2,70%

Der konstante Magnesiumgehalt des Chlorophylls ist erst von Willstätter entdeckt worden. Hoppe-Seyler fand in seinem Chlorophyllan Phosphor in Form von Glycerinphosphorsäure; auch Cholin konnte nachgewiesen werden; das sind die charakteristischen Spaltungsprodukte der Lecithine. Er äußerte daher die Ansicht, daß das Chlorophyll selbst eine Art Lecithin sein könnte, in welchem an Stelle einer Fettsäure die „Chlorophyllansäure", das ist das gefärbte saure Spaltungsprodukt des Chlorophyllans, eingetreten sei. Hoppe-Seyler war der Meinung, durch Fällen eines Präparates mit Alkohol dieses genügend von den phosphorhaltigen Fetten gereinigt zu haben. Nach Beobachtungen des Verfassers können aber pflanzliche Lecithine mitunter durch Alkohol z. B. aus ätherischer Lösung gefällt werden.

Die Chlorolecithin-Hypothese blieb bis zu den Arbeiten Willstätters die verbreitetste Anschauung über die Natur des Chlorophylls und hat bis in die jüngste Zeit in J. Stoklasa einen eifrigen Verteidiger gefunden.

Wichtig wurde für die Zukunft die Gewinnung des Phylloporphyrins. Diese Substanz gewann Hoppe-Seyler durch Erhitzen des Chlorophyllans auf 200°; die erhaltene purpurrote Dichromatinsäure gab mit Salzsäure das Phylloporphyrin, das sich in optischer Hinsicht ganz ähnlich dem Hämatoporphyrin aus Hämin verhielt. Damit war die Grundlage des Vergleichs zwischen Blatt- und Blutfarbstoff geschaffen, der später durch weitere Entdeckungen von Nencki und Marchlewski ausgebaut wurde. Sie erhielten durch Reduktion von Chlorophyllderivaten das gleiche „Hämopyrrol", das Nencki mit Zaleski im gleichen Jahre (1901) auch bei der reduktiven Spaltung von Hämin gewonnen hatten.

Die Untersuchungen von Tschirch (1884), Hansen (1889), besonders die zahlreichen Arbeiten von Schunck und Marchlewski haben sich hauptsächlich nur mit Abbauprodukten befaßt. Über die Natur des in reiner Form bis dahin noch nicht isolierten Farbstoffs vermochten sie nichts Definitives auszusagen. Ja es fehlte an irgendeinem Merkmal, um das Chlorophyll verschiedener Pflanzen vergleichen zu können. So konnte Gautier noch 1895 und selbst 1909 noch behaupten, das Chlorophyll der Mono- und Dicotyledonen sei verschieden, und Étard veröffentlichte 1906 ein Buch „La Biochimie et les Chlorophylles", in welchem er eine große Anzahl verschieden zusammengesetzter Chlorophylle und selbst verschiedene Chlorophylle in ein und derselben Pflanze beschrieb. Im gleichen Jahr erschien die erste Arbeit von Willstätter, die bereits die Grundlagen entwickelte, die in der Folge zu den wichtigsten Entdeckungen führten.

Wie wenig man bis dahin im Grunde über die Chemie des Chlorophylls wußte, mag aus der Tatsache entnommen werden, daß, im übrigen

ausgezeichnete, pflanzenphysiologische Werke noch bis vor wenigen Jahren das Chlorophyll zu den eiweißartigen Stoffen zählten, wie vor fast 150 Jahren Rouelle. Schunck, Sachsse, Griffiths hielten (1884) Chlorophyll für ein Glukosid, und als der Gehalt der pflanzlichen Rohlecithine an reduzierenden Zuckern festgestellt wurde (E. Winterstein 1905), glaubte man daraus eine weitere Stütze für die Chlorolecithin-Hypothese ableiten zu können. Eine Ansicht, wonach Chlorophyll eine Eisenverbindung des Quercetins sein könnte, wurde schon 1877 von Wiesner widerlegt.

Hat man so über die chemische Natur des Chlorophylls bis in die letzten Jahre keine oder nur wenig berechtigte Vorstellungen entwickeln können, so sind doch von Seiten der Physiker und Mikroskopiker zwei wertvolle Beobachtungen gemacht worden, die allerdings erst voll gewürdigt werden konnten, als sie durch Willstätter nicht nur bestätigt, sondern auch richtig interpretiert wurden. Es sind dies die Entdeckungen der Dualität der Chlorophylle durch Stokes 1864, Sorby 1872, G. Kraus 1872 und Tswett 1900, und des kristallisierten Chlorophylls[1] durch Borodin 1882 und Monteverde 1893.

Vorkommen. Durch den Vergleich der Spektren von Chlorophyllösungen stellte G. Kraus 1872 fest, daß das Chlorophyll aller höheren Pflanzen, aller Gefäßkryptogamen bis zu den Moosen und auch jenes der grünen Algen identisch sei. Ihm war auch bekannt, daß dieses Spektrum durch Übereinanderlegung zweier Spektren zustande käme, wonach man, „streng genommen, nicht von der Identität des Chlorophyllfarbstoffs sondern der Farbstoffmischung zu sprechen" hätte. Später stellte es sich heraus, daß auch nichtgrüne Algen, Blaualgen, Rotalgen, Braunalgen, das gleiche Chlorophyll enthalten, das durch andere Farbstoffe überdeckt wird. Seitdem indessen Willstätter darauf hinweisen konnte, daß manche bedeutende Veränderung des Chlorophylls und seiner Derivate ohne Einfluß auf das Absorptionsspektrum sei, andererseits gewisse konstitutionell geringfügige Änderungen unverhältnismäßig große Änderungen im Spektrum hervorrufen, kann man der spektrometrischen Methode nicht mehr genügende Beweiskraft zusprechen. Neuerdings hat aber Kylin (1912) das Chlorophyll der Florideen nach Willstätters chemischen Identitätsmerkmalen untersucht und keine Verschiedenheit gegenüber dem Phanerogamenchlorophyll entdeckt. Am besten untersucht ist in dieser Richtung der Phäophyceenfarbstoff (s. S. 281). Auch bei nichtgrünen Blättern (Blutbuche, Blutahorn usw.) handelt es sich stets um eine Überdeckung des gewöhnlichen Chlorophylls durch andere Farbstoffe. Ebenso

1) Kristallisiertes Chlorophyll ist solches, welches durch Alkoholyse, also durch eine künstliche Umwandlung, das Phytol gegen denjenigen Alkohol ausgetauscht hat, mit welchem das Blattmaterial behandelt wurde. Die wissenschaftliche Bezeichnung dieser Kunstprodukte ist nach Willstätters Nomenklatur Alkylchlorophyllide.

ist das lichte Grün junger Blätter nur durch die Verteilung des Farbstoffs hervorgerufen.

Der Chlorophyllgehalt der Blätter schwankt gewöhnlich zwischen 0,7—1 % der Trockensubstanz (äußerste Grenzen 0,6—1,2 %), im Durchschnitt ca. 0,8 %, davon sind ca. $^3/_4$, also 0,6 %, Komponente a und 0,2 % Komponente b. Das Verhältnis der beiden Anteile variiert nur wenig.

Allgemeine Eigenschaften des Chlorophylls. Amorphe, wachsartige Masse, in organischen Lösungsmitteln mit blaugrüner Farbe und roter Fluorescenz löslich. Das Spektrum zeigt eine Hauptabsorption im Rot bei der Linie C, drei Absorptionsbänder gegen Violett mit abnehmender Intensität und als zweites Absorptionsmaximum die völlige Auslöschung von Blau bis Violett. Auf Zusatz von Salzsäure zu einem Extrakt schlägt die Farbe nach Olivbraun um und das Spektrum erhält ein Absorptionsband im Grün. Eine ätherische Lösung mit 30 prozent. methylalkoholischer Lauge unterschichtet gibt eine braune Zone an der Grenzschicht („braune Phase"). Nach einigen Minuten geht die Färbung wieder in rein Grün über.

Chlorophyll ist indifferent, zeigt weder saure noch basische Eigenschaften.

Chlorophyll a (Phytylchlorophyllid a), $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg + {}^1/_2 H_2O$ (Halbhydrat). Die in reiner Form aus Äther mit Petroläther ausgefällte Substanz ist mikrokristallinisch; dünne lanzettförmige Blättchen. Blauschwarzes, leicht verreibliches Pulver; gibt grünen Strich. Sintert und schmilzt bei 117—120° zu einer zähen Masse zusammen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, weniger in Methylalkohol, sehr schwer in Petroläther. Die alkoholische Lösung ist blaugrün (blaugrüne Komponente), tiefrot fluorescierend, die konzentrierte ätherische Lösung ist fast reinblau, die Lösung in Schwefelkohlenstoff gelbstichig. Bei der „Phasenprobe" (s. oben) schlägt die Farbe in reines Gelb um.

Chlorophyll b (Phytylchlorophyllid b), $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$. Mikrokristallinisch. Das Pulver ist dunkelgrün bis grünschwarz. Sintert bei 86—92°, wird bei 120—130° zähflüssig und beginnt sich aufzublähen. In den meisten organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als a. In Petroläther unlöslich. Die Lösungen sind grün gefärbt, im Vergleich zu a erscheinen sie gelbstichig, daher als gelbgrüne Komponente bezeichnet. Fluorescenz ist braunrot. Die Phasenprobe gibt ein leuchtendes Rot.

Konstitution. Bei der Behandlung mit Säuren wird das Magnesium aus dem Chlorophyll entfernt. Das erhaltene Produkt bezeichnet Willstätter als Phäophytin. Die ätherische Lösung der Komponente a wird durch Salzsäure (20proz.) sogleich zersetzt, unter Bildung eines

blauen Phäophytinchlorhydrats. Die Komponente b wird langsamer zerlegt und gibt ein grünes Phäophytinsalz.

Phäophytin ist zwar reine Chlorophyllsubstanz, gibt aber nur dann ein einheitliches Abbauprodukt, wenn man von einem einheitlichen Chlorophyll (a oder b) ausgegangen ist und gewisse Vorsichtsmaßregeln eingehalten hat (s. Phytochlorin e und Phytorhodin g).

Bei der Behandlung des Chlorophylls mit Alkalien bleibt der Magnesium enthaltende Komplex unverändert und damit auch die schöne grüne Farbe erhalten. Es entstehen Alkalisalze von Säuren, die sich in Wasser mit grüner Farbe lösen, während Alkohole, Phytol (s. S. 112) und Methylalkohol abgetrennt werden. Werden die sauren magnesiumhaltigen Spaltungsprodukte (Chlorophylline) mit Säuren behandelt, so tritt das Magnesium sehr leicht heraus und man gelangt zu den Chlorinen bzw. Rhodinen. Das Enzym Chlorophyllase spaltet aus dem Chlorophyll nur das Phytol ab unter Bildung von Alkylchlorophylliden (je nach der Art des angewandten Alkohols, Alkoholyse des Chlorophylls, kristallisiertes Chlorophyll; s. Anmerkung S. 450) und Chlorophylliden. Durch Säurewirkung verlieren diese Chlorophyllide Magnesium und gehen in die Phäophorbide über.

Die Einwirkung der Alkalien beschränkt sich nicht nur auf die Verseifung, es findet auch eine Umlagerung im Molekül statt, die sich äußerlich durch die Entstehung der „braunen Phase“ kundgibt. Nach Willstätter handelt es sich dabei um eine „Umlactamisierung“. Das Chlorophyll enthält nämlich eine Lactamgruppe —NH—CO—, die bei der Alkalibehandlung sich ändern kann. Bei dieser werden ja Carboxylgruppen, die verestert waren, frei und es können daher neue Gruppierungen oder Umgruppierungen zwischen den Carboxyl- und Imidogruppen eintreten. Das Chlorophyll ist also aus dem Grunde indifferent, weil alle (3) Carboxylgruppen abgesättigt sind, 2 durch Esterbildung und die dritte intramolekular durch Lactambildung. Damit ist auch die Bildung isomerer Produkte (Chlorophylline, Chlorine, Rhodine) beim Abbau erklärt.

Bei der Behandlung der Chlorophylline mit Alkali bei hoher Temperatur werden Carboxylgruppen abgespalten. Man gelangt zu isomeren Di- und isomeren Monocarbonsäuren, welche kristallisieren, lebhafte Farben zeigen und intensiv fluorescieren. Diese von Willstätter in größerer Anzahl gewonnenen Säuren (Glaukophyllin, Cyanophyllin, Rhodophyllin usw.) sind noch magnesiumhaltig. Das Magnesium ist im Chlorophyll komplex gebunden, also nicht wie in den Salzen, und kann auch nicht durch Ionenreaktionen nachgewiesen werden. Durch Einwirkung von Säuren gehen aber alle die genannten Carbonsäuren in magnesiumfreie Derivate über, die Porphyrine (z. B. Glaukoporphyrin, Cyanoporphyrin usw.). Die Isomerie der Mono- und Dicarbonsäuren ist bedingt durch die Stellung der Carboxylgruppen. Diese ist noch unbekannt.

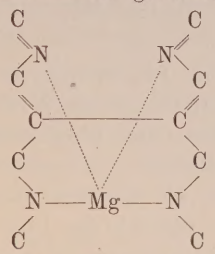
Durch Erhitzen mit Natronkalk kann schließlich auch noch die letzte Carboxylgruppe entfernt werden und man gelangt zu den sauerstoffreien Stammkörpern, dem magnesiumhaltigen Ätiophyllin und dem magnesiumfreien Ätioporphyrin (s. S. 226). Zu diesen gleichen Endprodukten kommt man von allen beschriebenen Derivaten aus, gleichgültig ob sie von der Komponente a oder b sich ableiten, und sie sind auch identisch mit den entsprechenden Abbauprodukten des Hämins.

Die gegenseitigen Beziehungen der beiden Komponenten a und b zueinander sind noch nicht völlig aufgeklärt. Die Komponente b ist sehr wahrscheinlich um 1 Sauerstoffatom reicher und um 2 Wasserstoffatome ärmer als a, wäre also als eine höhere Oxydationsstufe von a zu betrachten. Von großem Interesse ist die Tatsache, daß auch die beiden gelben Begleiter im gleichen Verhältnisse zueinander stehen, da Xanthophyll um 2 O reicher ist als Carotin. Eine direkte Überführung der Komponenten ineinander ist noch nicht geglückt, doch kann man (Willstätter und Forsén 1913) vermittels der Grignardschen Reaktion vom Phytorhodin zu Verbindungen der a-Reihe gelangen. Gemeinsame Abbauprodukte beider Komponenten sind auch die Monocarbonsäuren Phyllophyllin und Pyrrophyllin bzw. deren Porphyrine, von denen das Phylloporphyrin schon von Hoppe-Seyler beschrieben worden ist. Die Tabelle auf S. 454 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Abbauprodukte von Chlorophyll a (Willstätter und Stoll S. 32).

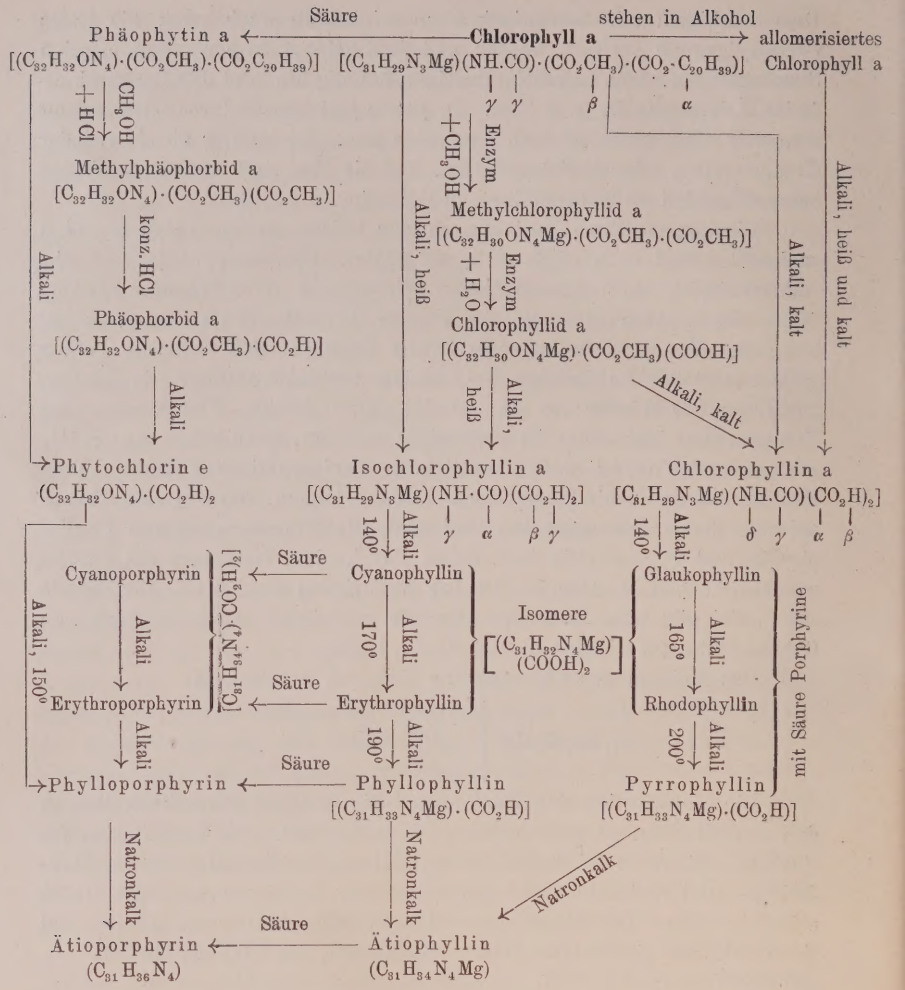
Das Molekül des Chlorophyll a läßt sich auflösen in:

$$C_{31}H_{30}N_4Mg \left\{ \begin{array}{l} -COOC_{20}H_{39} \text{ (Phytol)} \\ -COOCH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup CO \end{array} \right.$$

Die Konstitution des Phytols und die Stellung der Seitenketten in den Pyrrolkernen ist noch nicht völlig aufgeklärt. Die Konstitution des Phytochrominkerns ist durch die Aufklärung der Konstitution der Oxydations- und Reduktionsprodukte selbst bis zu einem gewissen Grade erhellt worden. Das Magnesium ist nach Willstätter an Haupt- und Nebenvalenzen der Stickstoffatome gebunden, im Äthiophyllin in folgender Weise[1]:

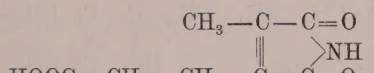


1) Eine etwas andere Formulierung der Bindung des Magnesiums gibt W. Küster [Zeitschr. f. physiol. Chem. **110**. 93 (1920)] auf Grund des Vergleichs mit der Bindung des Eisens im Blutfarbstoff.

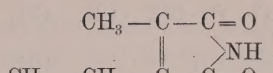


Bei der Oxydation von Phylloporphyrin erhielt Marchlewski (1902) die Hämatinsäure $C_8H_8O_5$. Nach Willstätter und Asahina[1] erhält man bei der Oxydation von Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin, Phytochlorin usw. mit Chromsäure, Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oder Caroscher Säure stets die gleichen Oxydationsprodukte, neben Essigsäure und Kohlensäure, nämlich das Imid der dreibasischen Hämatinsäure (I.) und Methyläthylmaleinimid (II).

1) Willstätter und Asahina, Annal. d. Chem. **373**. 227 (1910).



I.



II.

Die 1. Verbindung ist identisch mit der von Küster 1896 bei der Oxydation des Hämins erhaltenen. Die 2. Verbindung gewann Küster aus der 1. durch CO_2-Abspaltung, dagegen ist sie bis jetzt niemals bei der direkten Oxydation des Hämins erhalten worden. Nach Piloty[1] ist anzunehmen, daß die vier Pyrrolkerne des Hämins 2 Moleküle Hämatinsäure (Imid) liefern; die Abbauprodukte des Chlorophylls lieferten dagegen nur ein Molekül Hämatinsäure (Imid), dagegen mehr als ein, sehr wahrscheinlich zwei Moleküle des Methyläthylmaleinimids. Aus diesen Ergebnissen der Oxydation ist zu ersehen, daß zwischen Hämin und den Abbauprodukten des Chlorophylls (Porphyrine) doch auch gewisse charakteristische Unterschiede bestehen, die sich nach Willstätter auf mindestens zwei von den vier Pyrrolkernen erstrecken.

Zu gleichartigen Produkten führt die tiefgehende reduktive Spaltung. Wie schon erwähnt, hatten Nencki und seine Mitarbeiter 1901 sowohl aus Hämin wie aus einem Chlorophyllabkömmlung durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium das sogenannte Hämopyrrol erhalten, eine Base der Formel $C_8H_{13}N$. Diese Verbindung wurde durch Oxydation (Küster, Piloty) in Methyläthylmaleinimid übergeführt und für α-Methyl-β, β-methyläthylpyrrol erklärt, bis Willstätter und Asahina (1911) zeigten, daß sie nicht einheitlich sei und sie in mehrere Basen zerlegten.

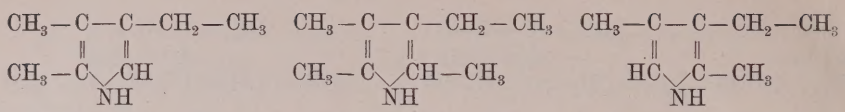
1. Isohämopyrrol, von H. Fischer und Bartholomäus[2], die sie gleichzeitig erhielten, als Hämopyrrol bezeichnet, wiegt unter den Basen quantitativ vor. Es ist tatsächlich α-Methyl-β, β-methyläthylpyrrol, wofür früher das gesamte Reduktionsprodukt gehalten wurde.

2. Phyllopyrrol wurde von Willstätter und Asahina als α, α-Dimethyl-β, β-methyläthylpyrrol erkannt, was auch durch die Synthese (H. Fischer und Bartholomäus 1912, Colacicchi 1912) bestätigt wurde.

3. Kryptopyrrol erhielten H. Fischer und Bartholomäus[3] aus Hämin. Synthetisch ist es kurz vorher von Knorr und Hess[4] erhalten worden.

---

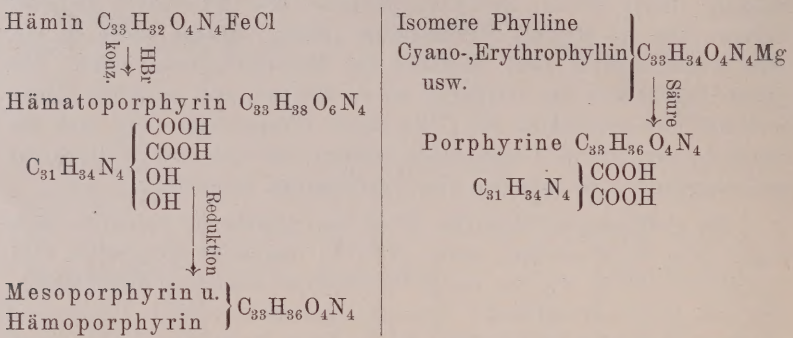
1) Piloty, Annal. d. Chem. **366**. 237 (1909).
2) H. Fischer und Bartholomäus, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 3313 (1911).
3) Dieselb., ebd. **45**. 1979 (1912).
4) Knorr und Hess, ebd. **44**. 2758 (1911).



Isohämopyrrol $C_8H_{13}N$ (Hämopyrrol) | Phyllopyrrol $C_9H_{15}N$ | Kryptopyrrol $C_8H_{13}N$

Weitere Pyrrolbasen haben aus dem Gemisch Piloty und Stock[1] in kleinen Mengen gewonnen.

Die Gleichheit der Reduktionsprodukte wird verständlich, wenn wir die folgenden Formeln (nach Willstätter) von Hämin- und Chlorophyllderivaten vergleichen.



Bei der Reduktion verschwinden die Unterschiede zwischen den sauerstoffreicheren Häminderivaten gegenüber den Chlorophyllderivaten immer mehr. Die Häminderivate zeigen noch größere Verwandtschaft zu den sauerstoffreicheren Abkömmlingen der Chlorophyllkomponente b. Nach Abspaltung aller Carboxylgruppen und völliger Reduktion entstehen in allen Fällen dann die identischen Ätioverbindungen.

Die flüchtigen Pyrrolbasen entstehen in größter Ausbeute aus dem Phylloporphyrin. Von der Rolle der vier stickstoffhaltigen Kerne desselben bei der Oxydation und der Reduktion kann man sich nach Willstätter folgende Vorstellung machen: „Zwei Kerne liefern bei der Reduktion die trisubstituierten Pyrrole. Es sind dies die nämlichen, aus denen bei der Oxydation das Methyläthylmaleinimid hervorgeht. Ein Kern tritt nach der Reduktion als Phyllopyrrol auf; es ist wahrscheinlich derselbe, der bei der Oxydation verloren geht. Der vierte Kern behält bei der Reduktion wie bei der Oxydation sein Carboxyl; er bildet also kein flüssiges Pyrrolderivat; sein Oxydationsprodukt ist das Imid der Hämatinsäure."

Eine Vorstellung vom Gesamtbild der Chlorophyllkonstitution ergibt sich aus der Betrachtung der (beiläufigen) Konstitutionsbilder von Ätio-

1) Piloty und Stock, Annal. d. Chem. **392**. 215 (1912) — Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 1008 (1913).

porphyrin (s. S. 226) und Phytol (S. 112), der Bindungsart des Magnesiums (S. 453) und aus den obigen Ausführungen über die Verteilung der sauren Gruppen.

Säureamide.

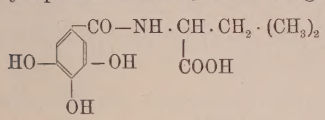
Allgemeine Formel: $R \cdot CO \underset{OH}{—} \underset{H}{NH} \cdot R_1$

Ähnlich wie bei der Besprechung der Ester, sollen zunächst jene Säureamide besprochen werden, die spezifische Pflanzenstoffe bilden, ohne allgemeines biologisches Interesse. Sie sind aus ungleichartigen Komponenten aufgebaut. Es sind bisher nur wenige derartige Verbindungen bekannt geworden. Als klassisches Beispiel kann das Piperin gelten, das gewöhnlich den Alkaloiden zugezählt wird und welches tatsächlich die Verkupplung einer Säure mit einem Amin darstellt, während es sich sonst meist um die Bindung von Aminosäuren handelt.

Von diesen einfachen Säureamiden unterscheiden sich die sogenannten Peptide sowohl hinsichtlich ihres allgemeinen Auftretens und ihrer biologischen Bedeutung als Zwischenstufen des Auf- und Abbaus der Eiweißstoffe, als auch in ihrem chemischen Bau, insofern es sich hier um kettenartige Vereinigung mehrerer Aminosäuren handelt. Die hochmolekularen Peptide leiten dann allmählich zu den Eiweißstoffen selbst über.

Verschiedene Säureamide.

Eine Verbindung, die zwischen den Depsiden und Peptiden steht, ist das von Nierenstein[1] aus den Gallen, die durch den Stich von Cynips calcis auf Quercus Aegilops erzeugt werden, isolierte l-Galloylleucin, $C_{13}H_{17}NO_6$; prismatische Nadeln aus Alkohol. F. 234—238°. Linksdrehend. Wird beim Erhitzen mit 10proz. Salzsäure unter Druck in Gallussäure und Leucin gespalten.



Fagaramid[2], $C_{14}H_{17}NO_3$, aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides (Xanthoxylum senegalense) durch Benzolextraktion gewonnen. Wohlausgebildete Kristalle. F. 119—120°. Mit alkoholischer Lauge findet Spaltung in Piperonylacrylsäure und Isobutylamin statt. Die Konstitution: $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO—NH \cdot CH_2CH \cdot (CH_3)_2$ wurde auch durch den künstlichen Aufbau bewiesen.

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, in verschiedenen Pfefferarten, besonders im gebräuchlichen schwarzen Pfeffer (Piper nigrum) zu 8—9 %, oft noch

1) Nierenstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. **92**. 53 (1914).
2) Thoms u. Thümen, Ber. d. d. chem. Ges. **44**. 3717 (1911).

mehr. Entdeckt 1819 von Oerstedt. Prismen. F. 128°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Inaktiv; schmeckt sehr scharf, wenig giftig. Neutral. Mit alkoholischem Kali gespalten in Piperinsäure und Piperidin.

Gegenüber anderen „Alkaloiden" tritt bei diesen Säureamiden infolge der Bindung der basischen Gruppe der basische Charakter zurück. Dem Piperin verwandte Verbindungen kommen wahrscheinlich vor, doch sind sie erst unvollkommen bekannt. Das Piperovatin, $C_{16}H_{21}NO_2$, von Piper ovatum dürfte auch ein Piperidinderivat und Säureamid sein. Nadeln; F. 123°. Inaktiv. Das in der Wurzel von Anacyclus Pyrethrum nachgewiesene Pyrethrin (Pellitorin) soll nach Dunstan mit Piperovatin identisch sein.

Nach E. K. Nelson[1] ist auch das scharfschmeckende Prinzip des Cayennepfeffers und der Paprika, das Capsaicin, $C_{18}H_{27}NO_3$, ein Säureamid, das bei der Hydrolyse in 4-Oxy-3-methoxybenzylamin (Vanillylamin) und eine Decylensäure, $C_{10}H_{18}O_2$, mit verzweigter Kette zerfällt. Kristalle. F. 65°. Inaktiv. Sehr beständig gegen Alkali; Lapworth und Royle[2] bezweifeln daher die Amidnatur und stellen für das Capsaicin die Strukturformel eines Dihydrooxazols auf.

Zu den Säureamiden können auch gerechnet werden mehrere kompliziert gebaute Alkaloide mit acylierten Stickstoffgruppen, so das Colchicin (s. S. 288), das ein Essigsäurederivat eines mehrkernigen aromatischen Aminocarbonsäureesters darstellt, ferner das Lycaconitin und sein Dimeres, das Myoctonin.

Lycoctoninsäure, $C_{11}H_{11}NO_5$, wird bei der Spaltung dieser Alkaloide mit alkoholischer Lauge erhalten. Es ist selbst weiter zerlegbar in Bernsteinsäure und Anthranilsäure, kann daher als Succinanil-o-carbonsäure aufgefaßt werden: $C_6H_4\langle^{COOH}_{NH—OC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH}$. Hellbraune Nädelchen. F. 180°.

Da auch das acetylierte Glucosamin ein Säureamid darstellt, ist auch des Chitins hier zu gedenken.

Aus pflanzlichem Material noch nicht erhalten, aber da wahrscheinlich auch im Pflanzenreich vorkommend, sind als Produkte der partiellen Hydrolyse von Cerebrosiden jene Verbindungen hier zu erwähnen, die Thudichum als Aesthesine bezeichnete. Thierfelder[3] fand eine solche Verbindung im Gehirn. Er verwirft die Bezeichnung Thudichums, die die Vorstellung von basischen Eigenschaften erweckt, die diesen Verbindungen nicht zukommen. Die erhaltene Verbindung wurde

1) E. K. Nelson, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1115, 1472, 2121 (1919). — **42**. 597 (1920).

2) A. Lapworth u. F. A. Royle, Journ. Chem. Soc. **115**. 1109 (1919).

3) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chem. **89**. 236 (1914).

als „zuckerfreies Cerebrosid“ bezeichnet. Sie bestand wahrscheinlich aus dem Amid des Sphingosins mit der Lignocerinsäure (Kerasinsäure): $C_{23}H_{47}CO—NH \cdot C_{17}H_{31}(OH)_2$. Neutrale Substanz. F. ca. 80°. Linksdrehend. Eine analoge Verbindung von Sphingosin und Cerebronsäure ist als Naturstoff oder doch als Produkt der part. Hydrolyse eines solchen (Cerebron) vorauszusehen. Über Cerebroside s. bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen.

Peptide. Partielle Abbauprodukte der Eiweißstoffe. Durch systematische Vereinigung der bei der Eiweißhydrolyse in Freiheit gesetzten Aminosäuren, worunter auch Diamino- und Oxyaminosäuren zu verstehen sind, gelang es E. Fischer Verbindungen darzustellen, die bei einer gewissen Anzahl von Komponenten sich immer ähnlicher den sogenannten Peptonen verhielten, jenen seit langem bekannten Produkten der Eiweißverdauung, und die daher den Namen Peptide erhielten. In einigen Fällen gelang es, die durch gemäßigte Hydrolyse aus den Eiweißstoffen gewonnenen Präparate mit künstlich erhaltenen zu identifizieren. Auch die Peptone, Albumosen und die unveränderten Eiweißstoffe selbst erwiesen sich so im Grunde als Peptide, zusammengesetzt aus einer sehr großen Anzahl verschiedener Aminosäuren. Mit zunehmendem Molekulargewicht wächst aber die Schwierigkeit der analytischen Untersuchung in dem Maße, daß keines der Proteine völlig in seinem molekularen Bau erforscht ist. Am weitesten ist man in dieser Hinsicht bei den einfachsten Eiweißstoffen, den sogenannten Protaminen, wie sie im Fischsperma gefunden werden, gekommen. Derartige einfachste Proteine sind bisher im Pflanzenreich nicht mit Sicherheit konstatiert.

Das einfachste Peptid ist dasjenige, das aus 2 Mol Glykokoll aufgebaut ist. Da man der Kürze halber das Glykokoll in diesen zusammengesetzten Verbindungen als Glycin bezeichnet, so ist dieses Dipeptid Glycyl-glycin zu nennen. Seine Konstitution ist: $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO—NH \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Bei der Analyse von Pflanzen ist man bisher nur ganz vereinzelt auf einfache Peptide gestoßen, die in diesem Falle natürlich ebensogut Vorstufen des Eiweißaufbaus wie Produkte des Eiweißabbaus sein können. So berichtete E. Schulze[1] von Polypeptiden, die er im wässerigen Extrakt von Lupinus albus nachweisen konnte, die bei der Hydrolyse dann Arginin, Tyrosin und mindestens noch eine andere Aminosäure lieferten. Im übrigen begnügte man sich mit der Konstatierung, daß ein Extrakt „Peptone“ enthalten habe. Ein natürliches Peptid ist bisher niemals aus Pflanzen isoliert und näher charakterisiert worden.

Es sind auch bisher nur wenige Peptide beim Abbau von isolierten pflanzlichen Eiweißstoffen gewonnen worden. E. Fischer und Abder-

1) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chem. 57. 72 (1908).

halden (1907) erhielten aus Edestin das Dipeptid l-Leucyl-d-glutaminsäure, $C_{11}H_{20}N_2O_5$, das mit einem synthetischen Präparat identifiziert werden konnte. Es bildet lange, zu Drusen verwachsene Nadeln. F. 232° unter Zersetzung. In Alkohol sehr schwer, in heißem Wasser ziemlich löslich. Rechtsdrehend. Die Konstitution ist:

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (NH_2) \cdot CO — NH \cdot CH \cdot (COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$

l-Prolyl-l-phenylalanin, $C_{14}H_{18}N_2O_3$, von Osborne und Clapp (1907) aus Gliadin durch Kochen mit starker Salzsäure erhalten. Identisch mit der künstlich aus den Komponenten gewonnenen Verbindung von E. Fischer und Luniak (1909). Perlmutterglänzende Prismen. F. 252°. Linksdrehend. Kaum löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Abderhalden[1] erhielt bei der partiellen Hydrolyse von Baumwollsamenedestin ein aus Glutaminsäure und Tryptophan zusammengesetztes Dipeptid, ferner zwei Tripeptide, von welchen eines aus Glutaminsäure, Tryptophan und Leucin, das andere aus Tyrosin, Glykokoll und Leucin zusammengesetzt war.

Bei der Hydrolyse des Globulins der Cocosnuß wurde in einer Ausbeute von 0,64% Leucylvalinanhydrid erhalten.[2]

Polypeptide, d. h. Peptide mit einer größeren Anzahl von Komponenten sind sehr viele synthetisch erhalten worden, darunter solche bis zu einem Molekulargewicht über 1300 und 19 (allerdings in der Hauptsache gleichartigen) Aminosäuren.

Peptone und Albumosen sind in chemischer Hinsicht Gemische von Polypeptiden, die beim unvollkommenen Abbau von Eiweißstoffen durch Verdauungsenzyme erhalten werden. Es handelt sich also um chemisch nicht definierbare Stoffe; seitdem man ihre Natur erkannt hat (E. Fischer), ist es verständlich geworden, warum ihre Abgrenzung, Definition, Beschreibung mit so vielen Unsicherheiten verbunden war. Die große Bedeutung der partiellen Abbauprodukte der Proteine rechtfertigt es, daß man in Ermangelung eines Besseren an diesen älteren Begriffen der Physiologen festhält.

Unter Peptonen verstand man ursprünglich (Lehmann 1853) die durch Einwirkung von Pepsin und Salzsäure auf Eiweißstoffe entstehenden, nicht mehr koagulablen, dagegen durch Pergamentmembran diffundierenden Produkte, die sonach unzweifelhaft von niederem Molekulargewicht sein mußten als die ursprünglichen Proteine. Durch die Eiweißreaktionen (Farbreaktionen) erweisen sie sich noch als chemisch den Proteinen angehörig. Insbesondere geben fast alle die sogenannte Biuretreaktion zum Unterschiede von den Produkten der völligen Hydrolyse,

1) Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chem. **58**. 378 (1909). — Abderhalden und van Slyke, ebd. **74**. 505 (1911).

2) Johns und Jones, Journ. Biol. Chem. **44**. 283 (1920).

den Aminosäuren, die deshalb auch als abiurete Spaltungsprodukte bezeichnet werden.

Später wurde der Peptonbegriff differenziert. Als Peptone oder Peptone im engeren Sinne bezeichnet man nunmehr (Kühne) nur die nichtaussalzbaren Anteile, während die besonders durch Ammonium- und Zinksulfat aussalzbaren Produkte Albumosen genannt werden. Den Peptonen schreibt man Molekulargewichte zwischen 200 bis 1000 zu, sie wären daher weniger hochmolekular als die kompliziertesten synthetischen Polypeptide. Man pflegt jetzt meist den Ausdruck Polypeptide für die einheitlichen, ihrer Struktur nach bekannten Verbindungen zu gebrauchen, während die wesensgleichen natürlichen Peptidgemische weiter Peptone bzw. Albumosen genannt werden. Die Albumosen sind in der Regel höhermolekular als die Peptone. Indessen hat das Studium der Polypeptide gelehrt, daß der Grad der Aussalzbarkeit kein sicheres Vergleichsmoment für die Größe des Molekulargewichts darstellt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß für die Aussalzbarkeit der Gehalt an einzelnen Aminosäuren wie Tyrosin, Cystin, Tryptophan von Bedeutung ist. Bei Anwesenheit dieser Aminosäuren können Peptide mit verhältnismäßig wenigen Komponenten bereits aussalzbar sein. Für das höhere Molekulargewicht der als Albumosen angesprochenen Stoffe spricht aber ihre geringere Löslichkeit und geringere Dialysierbarkeit.

Die Gesamtheit der durch enzymatischen Abbau entstehenden, noch eiweißähnlichen Produkte von Albumosencharakter wird auch als Proteosen bezeichnet (Chittenden). Globulosen usw. sind dann die entsprechenden Abbauprodukte der als Globuline bezeichneten Eiweißstoffe. Die peptonartigen Abbauprodukte der Protamine heißen Protone. Solche Protone sind bereits mit verhältnismäßig einfach gebauten Peptiden identifiziert worden, so hat man als Abbauprodukte von Fischroggenprotaminen Diarginylvalin, Diarginylprolin gewonnen.

Das Auftreten von Peptonen, Proteosen im Pflanzenreich ist oft angegeben worden; dagegen sind diese sehr selten näher untersucht worden. Daß sie als Zwischenprodukte des Eiweißstoffwechsels von allgemeiner Verbreitung sind, ist nicht zu bezweifeln und wird auch durch das Auftreten pepsinähnlicher Fermente bestätigt. Andererseits ist es gerade das Vorkommen solcher Enzyme in den Pflanzensamen, die es unsicher machen, ob die gefundenen Proteosen bereits in den Samen präformiert waren. Sie wurden nur in Hundertstel Prozenten der Samensubstanz gefunden. Ihr Sitz dürfte vornehmlich der Embryo sein (Weizen).

Eiweißstoffe oder Proteine.

Literatur:

Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie. 4. Aufl. 1921.
Plimmer, The Chemical Constitution of the Proteins. 1912. (Deutsche Übersetzung von Matula nach der 2. Aufl. 1914.)
Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper. 3. Aufl. 1911.
Osborne, Proteine der Pflanzenwelt, in Abderhaldens Bioch. Handl. IV. 1910. — IX. 1915. — Ergebnisse der Physiologie 10. (1910). — The Vegetable Proteins. 1909.
E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. 1906.
A. Kossel, Ber. d. d. chem. Ges. **34**. 3214 (1901).
Ruppel, Die Proteine. 1900.
Grießmayer, Die Proteide. 1897.
Ritthausen, Die Eiweißkörper der Getreidearten usw. 1872.

Historisches. Nomenklatur. Definition. Die Bezeichnung Eiweißstoffe verrät bereits, daß es zunächst aus dem Tierreich gewonnene Substanzen waren, die als eine besondere Art von Naturstoffen zusammengefaßt wurden, und ferner, daß diese Zusammenfassung auf Grund äußerlicher Merkmale erfolgte. Erst um die Wende zum 19. Jahrhundert verglichen Fourcroy und Vauquelin die aus Pflanzensäften gewonnenen, zu weißen Stoffen gerinnbaren Substanzen mit dem Eiweiß des Vogeleis, nachdem Rouelle solche Stoffe schon früher nachgewiesen hatte und der Kleber des Mehls beschrieben und untersucht worden war. Auf der einen Seite erwies sich die Zusammenfassung als völlig begründet. Auch diese dem Pflanzenreich entnommenen Stoffe erwiesen sich als stickstoffreich, was auffallen mußte, da man die Produktion stickstoffhaltiger Körper als ein Vorrecht des Tierkörpers betrachtete; ja die nähere Untersuchung der pflanzlichen Eiweißstoffe zeigte eine vollkommene Übereinstimmung mit denen des Tierkörpers hinsichtlich der Zusammensetzung und der Art des Aufbaues aus den gleichen Komponenten (Aminosäuren). Auf der anderen Seite hatte die Namengebung vorschnell Analogien postuliert, die sich in der Folge als nicht ganz zutreffend erwiesen. So ist der durch Alkohol dem Getreidekleber entziehbare Stoff der als Pflanzenleim bezeichnet wurde, dem tierischen Leim nicht an die Seite zu stellen. Man bezeichnet jetzt die dem Leim (Glutin, Gelatine) in physiologischer Hinsicht verwandten Stoffe als „eiweißähnliche“ oder Albuminoide.[1] Man kennt aber bis heute keinen Eiweißstoff der

1) Der Name Albuminoide ist abgeleitet von Albumin; dies ist die französische Bezeichnung für Eiweißstoffe gewesen, die später auch in anderen Sprachen verwendet wurde, bis man übereinkam, den Ausdruck Albumin einer bestimmten Untergruppe von Eiweißstoffen zu reservieren. Die Eiweißstoffe werden im Französischen meist alle als „substances albuminoides“ bezeichnet. Die tierischen Albuminoide sind vom chemischen Standpunkt echte Eiweißstoffe, da sie aus den gleichen Aminosäuren sich aufbauen, auch die Art des Aufbaues, ebenso jene des Abbaues dieselbe ist. Allerdings zeigen sie gewisse Abnormalitäten der Zusammensetzung, wie man sie bei den übrigen Eiweiß-

höheren Pflanzen, den man den Albuminoiden zurechnen könnte. Ebenso haben spätere Untersuchungen bewirkt, den Namen Pflanzenkasein fallen zu lassen, da man bisher im Pflanzenreiche keine phosphorhaltigen, einfachen Eiweißstoffe gleich den sogenannten Nucleoalbuminen, deren bekanntester Vertreter das Kasein der Milch darstellt, nachgewiesen hat.

Braconnot gewann die ersten „Bausteine“ (Aminosäuren) der Eiweißstoffe durch deren hydrolytische Aufspaltung; er beschrieb auch (1827) die von ihm als Legumin bezeichneten Verbindungen der Leguminosensamen (Bohnen, Erbsen). Berzelius versuchte bereits (1828) eine Einteilung der pflanzlichen Eiweißstoffe. Liebig und seine Schule betätigte sich sehr erfolgreich am Ausbau des ganzen Gebietes. Liebig konnte unter anderem auch die Anschauung Mulders widerlegen, der in allen Eiweißstoffen einen identischen Stammkörper annahm, dessen Verbindung mit Schwefel und Phosphor die verschiedenen Eiweißstoffe ergeben sollte. Diesen Stammkörper nannte Mulder Protein, „da er sehr ungleichartige Körper erzeugt und also als eine primäre Verbindung angesehen werden kann“.[1]

Die Kenntnis der pflanzlichen Eiweißstoffe wurde in der Folge besonders gefördert durch die langjährigen Untersuchungen Ritthausens, ferner durch systematische Hydrolysen verschiedenster Proteine, wie sie besonders Schützenberger anstellte. Auf diesem Wege sowie durch Untersuchungen von Pflanzenextrakten (E. Schulze) wurden immer mehr der Aminosäuren aufgefunden. Im übrigen ist bis zur Jahrhundertwende die Eiweißforschung fast ganz in den Händen der Mediziner und Tierphysiologen gelegen, so daß im Zusammenhang mit deren Problemstellung und Arbeitsweise in der Hauptsache nur die mehr äußeren Eigenschaften der Eiweißstoffe und fast nur der tierischen untersucht wurden.

Die moderne Eiweißchemie wird jetzt meist von der Zeit datiert, da Emil Fischer mittels seiner Estermethode einen bedeutenden Fort-

---

stoffen seltener trifft. So ist der Leim selbst sehr reich an Glykokoll, dagegen frei von Tyrosin und Tryptophan und daher in bezug auf seinen „Nährwert“ unvollkommen. Die Keratine zeichnen sich durch ihren besonderen Reichtum an Schwefel (Cystin) aus. Den Albuminoiden gemeinsam sind gewisse physikalische Eigenschaften, die im Zusammenhang mit ihren Funktionen stehen und sie von den übrigen Eiweißstoffen unterscheiden. Sie sind Gerüstsubstanzen, die sich stets außerhalb der Zelle befinden, in den tierischen Flüssigkeiten ganz unlöslich sind und sich durch Festigkeit bzw. Elastizität auszeichnen (Keratin, Elastin usw.).

1) Also offenbar von „Proteus“ abgeleitet. Obwohl die Grundlage dieser Benennung eine irrtümliche war, hat sich die Bezeichnung Protein als die allgemeinste erhalten. Daneben wurde lange auch der Ausdruck Proteide im gleichen Sinne gebraucht. Im Deutschen bezeichnet man schon seit längerer Zeit die nur aus Aminosäuren aufgebauten Verbindungen als einfache Eiweißstoffe oder Proteine, solche, welche aber noch andere Gruppen enthalten, als zusammengesetzte Eiweißstoffe oder Proteide. Im Englischen ist der Ausdruck „proteids“ fallen gelassen worden und man spricht von einfachen (simple) und zusammengesetzten (conjugated) Proteinen (Proteins).

schritt in der Analyse der Proteine, Isolierung und Bestimmung der einzelnen Aminosäuren brachte. Daran reihte sich die systematische Synthese dieser Bausteine, deren Verkupplung und die Aufdeckung der Verkettungsart (Peptidtheorie). Sehr zahlreiche Eiweißstoffe sind in der Folge besonders von E. Abderhalden sowie von T. B. Osborne mit zahlreichen Schülern hydrolysiert worden. Durch Osbornes Untersuchungen sind die Proteine der Pflanzensamen mit zu den am besten bekannten Eiweißstoffen gemacht worden. Neuerdings sind die Analysenmethoden der Proteine besonders in Amerika weiter ausgebaut worden (van Slyke). Der Nachweis und die Bestimmung der basischen Anteile, der sogenannten Hexonbasen, war den Arbeiten E. Fischers zum Teil schon vorangegangen und ist in der Hauptsache das Verdienst A. Kossels.

Die Zusammensetzung der Eiweißstoffe nach Art und Menge ihrer Komponenten zu erforschen ist, wie die moderne Ernährungsphysiologie lehrt, von großem praktischen Wert. Seit zirka 20 Jahren hat gleichzeitig auch die physikalisch-chemische Erforschung der Proteine viel Licht in die recht komplizierten Fragen des Verhaltens der Eiweißstoffe gegen Elektrolyten und als Colloide gebracht.

Eigenschaften. Zu den chemischen Eigenschaften der Proteine rechnet man ihre Farbenreaktionen und ihre Fällbarkeit durch gewisse Chemikalien. Die Farbenreaktionen sind fast alle Reaktionen einzelner Aminosäuren. Sie können daher einzeln versagen, wenn die betreffende Gruppe nicht oder nicht in reaktionsfähiger Form vorliegt. In ihrer Gesamtheit bilden sie aber verläßliche Erkennungsmerkmale.

Die Fällungsreaktionen hängen zum Teil mit dem hohen Molekulargewicht, zum Teil mit der amphoteren Natur der Proteine zusammen. Als amphotere Stoffe bilden sie sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von welchen aber sehr viele unlöslich sind. Diese Fällungsreaktionen geben die einfachen und zusammengesetzten Eiweißstoffe (Proteine und Proteide), zum Teil auch die Albumosen; um so weniger vollständig sind die Fällungen, je weiter abgebaut die nativen Moleküle sind.

Als ausgezeichnete Fällungsmittel bewähren sich die Schwermetallsalze, besonders bei größerer Konzentration. W. Pauli fand, daß Eiweißlösungen, die fast frei von Salzen oder Salzionen sind, von Salzen des Bleis, Quecksilbers, Kupfers, Eisens und Zinks in verdünnter Lösung nicht gefällt werden. Überhaupt sind die Eigenschaften ganz reiner elektrolytfreier Lösungen wesentlich anders als jene der gewöhnlich geprüften Eiweißlösungen. Die Abtrennung der letzten Reste von Salzen erweist sich ungemein schwer. In den Metallfällungen erscheint das Eiweiß als schwache Säure. Als solche wird es auch durch manche Farbbasen gefällt. Umgekehrt werden die Eiweißlösungen als Lösungen schwach basischer Stoffe ähnlich wie die Alkaloide durch gewisse kom-

plexe Säuren, die sogenannten Alkaloidreagentien gefällt und weiter durch viele saure Farbstoffe und die Mineralsäuren.

Als physikalische Veränderung der Eiweißstoffe gilt die Fällung durch absoluten Alkohol und die Aussalzbarkeit.

Die Fällung mit Alkohol in neutraler und schwach saurer Lösung ist reversibel, doch findet bei längerer Einwirkung Denaturierung und nicht mehr reversible Koagulation statt. Je nach der Art des Eiweißkörpers ist die zur Fällung nötige Alkoholkonzentration verschieden. Die den Pflanzen allein eigentümlichen Gliadine oder Prolamine zeichnen sich durch ihre Löslichkeit in verdünntem Alkohol aus.

Durch viele Salze, besonders $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, NaCl, werden die Proteine unlöslich abgeschieden (ausgezalzen), doch können sie durch Verminderung der Salzkonzentration wieder in Lösung gebracht werden. Das Verhalten der Proteine zu Salzlösungen ist im einzelnen so ungleich, daß man diese Eigenschaft zur Trennung und Isolierung der Eiweißstoffe benützen kann.

Beim Erhitzen gerinnen (koagulieren) die Lösungen der Eiweißstoffe irreversibel, und zwar bei ungleichen Temperaturen. Die Koagulationstemperatur ist aber von äußeren Faktoren abhängig, daher keinesfalls so charakteristisch, wie man früher vielfach angenommen hatte. Die Koagulation bedeutet eine Denaturierung; sie erfolgt in neutraler, vollkommener noch in schwach saurer Lösung. Die pflanzlichen Globuline koagulieren schwerer als die tierischen, in neutraler Lösung meist nur unvollkommen; vollkommen wohl bei Gegenwart größerer Säuremengen, doch wirken solche an sich bereits fällend.

Die Koagulation ist eine Colloidreaktion. Das Eiweißsol wird in ein Gel verwandelt. Über den Zustand der Eiweißstoffe in der lebenden Zelle herrscht noch keine völlige Klarheit. Wahrscheinlich ist die Form der emulsoiden Eiweißsole die gewöhnlichste. Die Denaturierung unter Gerinnen kann auch durch mechanische Mittel sowie durch Lichtwirkung herbeigeführt werden.

Eine Anzahl Eiweißstoffe, vornehmlich die als Reserveproteine in den Pflanzensamen angehäuften, treten natürlich in Kristallform auf. Diese lassen sich dann auch kristallisiert abscheiden. Da manche in warmem Wasser leichter löslich sind als in kaltem, gelingt sogar ein Umkristallisieren, das aber allem Anscheine nach selbst bei öfterer Wiederholung keine Gewähr für die Einheitlichkeit der Präparate liefert.

Die Eiweißstoffe sind optisch aktiv, und zwar linksdrehend. Das spez. Drehungsvermögen liegt meist zwischen -40^0 und -90^0. Durch warme Alkalien findet Racemisierung statt.

Zusammensetzung. Die echten (einfachen) Pflanzenproteine enthalten die Elemente C, H, O, N, S. Die umstehende Tabelle zeigt, daß die Differenzen in der Zusammensetzung der verschiedenen Gruppen

nicht sehr wesentlich ist. Besonders der C- und H-Gehalt variiert wenig; etwas stärker der S-Gehalt, entsprechend dem quantitativ recht ungleichen Auftreten des Cystins. Einem S-Gehalt des Vicillins von 0,17 % steht jener des Prolamins des Hafers mit 2,26 % gegenüber. Die technische Analyse rechnet mit einem Durchschnittswert von 16 % N. Dieser Wert wird von vielen Pflanzenproteinen nicht unbedeutend überschritten, insbesondere bei den an Hexonbasen reichen Samenglobulinen, wo er über 19 % steigen kann, während die noch wenig untersuchten Proteine anderer Pflanzenteile allem Anscheine nach auch weniger als 15 % N enthalten können. Wieweit hier andere, besondere Gruppen im Spiele sein können, ist noch unbekannt. Bei der Verbrennungsanalyse der Proteine bleiben stets mehr oder minder große Aschenanteile zurück. Manche Autoren nehmen an, daß im nativen Eiweiß auch unorganische Basen gebunden sind. Für die Zusammensetzung der isolierten Eiweißstoffe können sie aber nicht in Rechnung gezogen werden.

		C	H	O	N	S
Albumine	Leukosin (Weizen)	53,0	6,8	22,1	16,8	1,3
	Ricin (roh)	52,0	7,0	23,1	16,6	1,3
Globuline	Avenalin	52,2	7,0	22,4	17,9	0,5
	Glycinin	52,1	6,9	22,7	17,5	0,8
	Edestin (Hanf)	51,3	6,9	22,2	18,7	0,9
	Tuberin	53,6	6,9	22,0	16,2	1,3
Prolamine	Gliadin (Weizen)	52,7	6,9	21,7	17,7	1,0
	Hordein	54,3	6,8	20,9	17,2	0,8
	Zein	55,2	7,3	20,8	16,1	0,6
	Glutenin (Weizen)	52,3	6,8	22,3	17,5	1,1

Hydrolyse. Diese erfolgt durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten. Der gemilderte Eingriff von Säuren oder Basen führt ebenso wie die Einwirkung der Fermente der Pepsingruppe zu den Produkten des partiellen Abbaus (siehe S. 459: Peptide, Peptone, Albumosen, Proteosen). Die energische Behandlung mit Säuren und Alkalien, sowie der Abbau durch die Fermente der Trypsingruppe führt bis zur völligen Lösung der Amidbindungen und damit zur Infreiheitsetzung der Aminosäuren. Diese werden auch als primäre Produkte des (völligen) Eiweißabbaus bezeichnet, zum Unterschiede von den zahlreichen und verschiedenartigen Verbindungen, die im pflanzlichen (und tierischen) Organismus durch weitere Umwandlungen aus diesen Aminosäuren gebildet werden und die als sekundäre Eiweißabbauprodukte zusammengefaßt werden. Zu diesen sekundären Produkten sind zu zählen: die Amine, Alkohole, Betaine, Oxysäuren, Ketonsäuren, deren Entstehung

durch Entcarboxylierung, Desamidierung, Methylierung, Oxydation und kombinierte Reaktionen sichergestellt ist. Diese sekundären Spaltungsprodukte sind besonders im Stoffwechsel niederster Pflanzen vielfach nachgewiesen, so als Produkte der Fäulnis, der Gärung usw.

Die Abgrenzung zwischen den primären und sekundären Spaltungsprodukten ist aus den Gründen, die wir S. 45 bei der Umschreibung des Begriffes der einfachen Verbindungen besprochen haben, nicht ganz eindeutig. Die dort gegebenen Gesichtspunkte decken sich aber im wesentlichen mit den konventionellen Ansichten hinsichtlich der primären Eiweißbausteine. Zu diesen werden in der Regel auch gezählt: Asparaginsäure, Glutaminsäure, Cystin, Arginin, obwohl die beiden erstgenannten in den Proteinen hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich in Form der Amide (Asparagin, Glutamin) präformiert sind, während Arginin und im gewissen Sinne auch Cystin einer weitergehenden Hydrolyse noch fähig sind. Von mancher Seite werden daher zu den primären Produkten der totalen Hydrolyse gezählt: Ammoniak, Harnstoff bzw. Guanidin, Ornithin, Cystein.

Unserer und der verbreiteteren Anschauung entspricht die folgende Übersicht der Eiweißbausteine:

1. Glykokoll, Braconnot 1820.
2. Alanin, Schützenberger 1875.
3. α-Aminobuttersäure, Schützenberger 1875.
4. Valin, Gorup-Besanez 1856.
5. Leucin, Proust 1818.
6. Isoleucin, F. Ehrlich 1903.
7. Prolin, E. Fischer 1901.
8. Oxyprolin, E. Fischer 1902.
9. Asparaginsäure, Plisson 1827.
10. Glutaminsäure, Ritthausen 1866.
11. β-Oxyglutaminsäure, Dakin 1918.
12. Serin, Cramer 1865.
13. Cystin, Wollaston 1810.
14. Phenylalanin, E. Schulze u. Barbieri 1879.
15. Tyrosin, Liebig 1846.
16. Arginin, E. Schulze u. Steiger 1886.
17. Lysin, Drechsel 1889.
18. Histidin, Kossel 1896.
19. Tryptophan, Hopkins u. Cole 1901.

Der Zusammenhang mit den Proteinen ist bei einigen dieser Verbindungen erst später sichergestellt worden, so beim Cystin, Valin, Arginin, Asparaginsäure. In einigen Fällen ließe sich über den Entdecker und die Zeit der Auffindung streiten, da die ersten Angaben mitunter recht unsichere waren. Die α-Aminobuttersäure z. B. galt bisher nicht

als Eiweißbaustein, doch fand sie neuerdings Abderhalden[1] bei der enzymatischen Hydrolyse von Lupinensamen. Die ersten Angaben stammen von Schützenberger (1875), später hielt Drechsel die Jodgorgosäure[2] für eine Jodaminobuttersäure; E. Fischer (1901) vermutete die Aminobuttersäure unter den nach der Estermethode gewonnenen Aminosäuren aus Leim und Seidenfibroin.

β-Oxyglutaminsäure, $C_5H_9NO_5$ [$COOH \cdot CHNH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$], in Wasser leicht lösliche, dicke Prismen, rechtsdrehend; geht beim Trocknen bei 105° in die linksdrehende Oxypyrrolidoncarbonsäure über. Sie ist bisher von Dakin[3] außer bei der Hydrolyse des Caseins auch bei jener von Glutenin und Gliadin gefunden worden.

Im Pflanzenreich noch nicht angetroffen ist die n-Aminocapronsäure (Nervensubstanz). Das 3,4-Dioxyphenylalanin ist neuerdings auch in verschiedenen Varietäten der Samtbohne (Stizolobium) gefunden worden.[4] Gegen die Annahme, daß sie ein primäres Eiweißspaltungsprodukt ist, spricht auch (s. S. 200) der Umstand, daß sie Erbrechen und Durchfall erzeugt, was auch für den Genuß gekochter Samtbohnen gilt.[5]

Es ist sehr wahrscheinlich, daß noch nicht alle Eiweißbausteine aufgefunden worden sind. So ist die Frage, ob aller Schwefel sich in Form des Cystins vorfindet, noch nicht erledigt. Die gelegentlich angegebene Thiomilchsäure sowie Mercaptane erwiesen sich als sekundär aus Cystin bzw. Cystein gebildet. Dagegen hat C. Th. Mörner[6] durch die folgende Beobachtung die Aufmerksamkeit auf ein weiteres Eiweißspaltungsprodukt gelenkt. Man kann nämlich nach Behandlung von Eiweißstoffen mit Salpetersäure als wohlcharakterisierte Verbindung die Methylsulfosäure $CH_3 \cdot SO_3H$ in Form des Bariumsalzes isolieren und es konnte gezeigt werden, daß diese Schwefelverbindung nicht dem Cystinkomplex entstamme.

Eine nicht geringe Zahl von Verbindungen ist gelegentlich als Eiweißspaltungsprodukt genannt worden. Die allermeisten Angaben dieser Art müssen nun als irrtümlich angesehen werden. Bisher sind niemals Derivate des Pyridins im Eiweißkomplex gefunden worden.

---

1) Abderhalden, Lehrbuch d. phys. Chem. 3. Aufl. S. 316.

2) Die Jodgorgosäure, bisher im Pflanzenreich nicht nachgewiesen, ein Hydrolysenprodukt von Korallen (Gorgonia) und des Badeschwamms, ist als 3,5-Dijodtyrosin erkannt worden.

3) H. D. Dakin, Biochem. Journ. **12**. 290 (1918). — **13**. 398 (1919).

4) E. R. Müller, Journ. Biol. Chem. **44**. 481 (1920).

5) Andererseits wird die chinesische Samtbohne als in Amerika viel angebaute Futterpflanze genannt.

6) C. Th. Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. **93**. 175 (1915).

Anderslautende Angaben beruhen auf Verwechslungen mit Destillationsprodukten oder sind hypothetischer Art gewesen.[1]

An die Präexistenz von Chinolinderivaten dachte man mit Rücksicht auf die Bildung von Kynurensäure im Hundeharn; deren Muttersubstanz ist aber das Tryptophan (Ellinger 1904). Die von Drechsel (1892) vermutete Diaminoessigsäure kommt schon wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in Frage. Lysatin und Lysatinin von Drechsel (1891) erwiesen sich als Gemenge von Lysin und Arginin (Hedin 1895). Über vermutete Lysinisomere s. S. 124. Leucinimid ist ein Anhydrid des Leucins, das sich bei der Hydrolyse erst sekundär aus Leucin bildet. Auch andere Aminosäuren sind solcher Anhydridbildungen fähig, die die Ausbeute an Aminosäuren bei der Eiweißanalyse herabsetzen können. Auch die δ-Pyrrolidon-α-carbonsäure ist bis auf weiteres nur als ein Kunstprodukt aufzufassen, durch innere Anhydrisierung aus Glutaminsäure gebildet. Über das Oxytryptophan, von Abderhalden und Kempe 1907 aus Casein isoliert, liegen seither keine Mitteilungen vor. Die von E. Fischer und Abderhalden 1904 beschriebene Diaminotrioxydodekansäure aus Casein ist offenbar nicht einheitlich gewesen (E. Fischer 1916). Ebenso sind nicht bestätigt und werden jetzt nicht mehr als Eiweißbausteine angesehen die Verbindungen, die Skraup 1904 angegeben hatte: Oxyaminobernsteinsäure, Dioxydiaminokorksäure, Caseansäure und Caseinsäure. Ebenfalls nur von tierischen Proteinen (Lebernukleoproteid) ist angegeben worden die Oxyaminokorksäure und die Oxydiaminosebacinsäure (Wohlgemuth 1905).

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung von Analysenwerten. Es sind dabei die Maximalausbeuten an Aminosäuren aus verschiedenen Analysen in den allermeisten Fällen verstanden. In diesen Fällen haben die gefundenen Werte dennoch als Minimalwerte zu gelten, da die Isolierung der Aminosäuren notwendig mit Verlusten verbunden ist. Die bei neueren Analysen[2] gefundenen höheren Werte beruhen zum Teil auf verbesserten Isolierungsmethoden, zum Teil aber auf der Anwendung indirekter Bestimmungsmethoden, deren Zuverlässigkeit noch bestritten ist.

---

1) Neuerdings hat die Präexistenz von Pyridinringen in den Proteinen wieder N. Troensegaard, Zeitschr. f. physiol. Chem. **112**. 86 (1921) behauptet. Seit Auffindung verschiedener pflanzlicher Betaine, die sich als methylierte Eiweißaminosäuren erwiesen, ist mit Hinblick auf das Paar Nicotinsäure-Trigonellin diese Frage nach der Präexistenz von Pyridinderivaten in den Proteinen wieder aktuell geworden. Der Verfasser hat für die Beziehungen der Nicotinsäure zu den Eiweißspaltungsprodukten plausible Erklärungsversuche entwickelt.

2) Literaturangaben zur neueren Eiweißanalyse siehe bei den einzelnen Eiweißstoffen.

	Ammoniak	Glykokoll	Alanin	Valin	Leucin	Prolin	Asparaginsäure	Glutaminsäure
Leukosin aus Weizen	1,41	0,94	4,45	0,18	11,34	3,18	3,35	6,73
Legumelin der Erbse	1,26	0,50	0,92	0,69	9,63	3,96	4,11	12,96
Legumin der Wicke	2,12	0,39	1,15	1,36	8,80	4,04	3,21	18,30
Vicilin	2,03	0,00	0,50	0,15	9,38	4,06	5,30	21,34
Glycinin der Sojabohne	2,56	0,97	—	0,68	8,45	3,78	3,89	19,46
Vignin der Kuherbse	2,32	0,00	0,97	0,34	7,82	5,25	3,97	16,89
Phaseolin der Bohne	2,06	0,55	1,80	1,04	9,65	2,77	5,24	14,54
Arachin der Erdnuß	2,03	0,00	4,11	1,13	3,88	1,37	5,25	16,69
Globulin der Cocosnuß	1,57	Spur	4,11	3,57	5,96	5,54	5,12	19,07
Stizolobin der Samtbohne	1,55	1,66	2,41	2,88	9,02	4,00	9,23	14,59
Edestin aus Hanfsamen	2,28	3,80	3,60	6,20	14,50	4,10	4,50	18,74
Globulin aus Kürbissamen	1,55	0,57	1,92	0,26	7,32	2,82	3,30	12,35
Globulin aus Flachssamen	1,94	+	1,03	12,71	3,97	2,85	1,65	11,58
Globulin aus Baumwollsamen	2,33	1,20	4,50	+	15,50	2,30	2,90	17,20
Excelsin der Paranuß	1,80	0,50	2,33	1,51	8,70	3,65	3,85	12,94
Amandin der Mandel	3,70	0,51	1,40	0,16	4,45	2,44	5,42	23,14
Globulin der Rottannensamen	—	0,6	1,8	+	6,2	2,8	1,8	7,8
Tuberin der Kartoffelknolle	1,8	—	4,9	23,4		3,0	—	4,6
Gliadin aus Weizen	5,22	0,00	2,00	3,34	6,62	13,22	0,58	43,66
Roggenprolamin	5,11	0,13	1,33	—	6,30	9,82	0,25	37,80
Hordein der Gerste	4,87	0,00	1,34	1,40	7,00	13,73	1,32	43,20
Zein aus Mais	3,64	0,00	9,79	1,88	19,55	9,04	1,71	26,17
Kafirin der Mohrenhirse	3,46	0,00	8,08	4,26	15,44	7,8	2,27	21,23
Glutenin des Weizens	4,01	0.89	4,65	0,24	5,95	4,23	0,91	23,42
Oryzenin aus Reis	2,23	?	3,7	?	14,3	3,3	0,4	14,5
Nukleoproteid aus Trigonellasamen	—	—	1,6	—	7,3	3,8	1,32	35,7
Boletuseiweiß	—	1,0	2,7	1,3	6,6	2,0	0,7	0,2
Eiweiß aus Tuberkelbacillen	0,09	—	—	9,35	+	2,32	—	—
Gelatine	0,4	25,5	8.7	—	7,1	9,5	3,4	5,8
Gelatine	—	16,5	0,8	1,0	2,1	5,2	0,56	1,88

Serin	Phenylalanin	Tyrosin	Arginin	Histidin	Lysin	Tryptophan	Summe %	Bemerkungen	
—	3,83	3,34	5,94	2,83	2,75	+	50,3		Albumine
—	4,79	1,56	5,45	2,27	3,03	+	51,1		Albumine
?	2,87	2,42	11,06	2,94	3,99	+	62,6		Globuline
?	3,82	2,38	8,91	2,17	5,40	+	65,4		Globuline
—	3,86	1,86	8,07	1,44	9,06	1,37	66,7	Cystin 1,18	Globuline
—	5,27	2,26	7,20	3,08	4,28	+	59,6		Globuline
0,38	3,25	2,84	6,11	3,32	7,88	+	62,2	Cystin 0,84	Globuline
—	2,60	5,50	13,51	1,88	4,98	+	63,8	Cystin 0,85	Globuline
1,76	2,05	3,18	15,92	2,42	5,80	+	78,0	Cystin 1,44 %, Leucylvalinanhydrid 0,64 %	Globuline
0,67	3,10	6,24	7,14	2,27	8,51	+	77,2	Cystin 1,13, Oxyglutaminsäure 2,81	Globuline
0,33	3,09	2,13	14,17	2,19	1,65	+	84,3	Cystin 1,0, Oxyprolin 2,0	Globuline
—	3,32	3,07	14,44	2,42	1,99	+	55,6	Cystin 0,23	Globuline
+	4,14	0,65	6,06	1,66	1,19	+	49,4		Globuline
0,40	3,90	2,30	13,51	3,46	2,06	+	71,6		Globuline
?	3,55	3,03	14,29	2,50	1,64	+	60,4		Globuline
?	2,53	1,12	11,85	1,58	0,70	+	59,0		Globuline
—	1,2	1,7	8,9	0,7	0,85	+	34,3		Globuline
—	3,9	4,3	4,2	2,3	3,3	—	60,1	Cystin 4,4	Globuline
0,13	2,35	1,50	3,16	1,50	Spur	1,00	84,7	Cystin 0,45	Prolamine
0,06	2,70	1,19	2,22	0,39	0,00	+	67,3		Prolamine
0,10	5,48	4,00	3,14	1,28	0,00	+	86,9		Prolamine
1,02	6,55	3,55	1,55	0,82	0,00	0,00	85,3		Prolamine
—	2,34	5,49	1,59	1,12	0,95	+	74,8	Cystin 0,84	Prolamine
0,74	1,97	4,25	4,72	1,76	1,92	+	59,7	Cystin 0,02	Verschiedene
—	2,0	0,5	1,6	0,81	0,86	—	—		Verschiedene
—	2,5	4,65	3,15	0,75	—	+	—	Wunschendorff, Journ. Pharm. et Chim. [7] **20**. 86 (1919)	Verschiedene
—	—	—	—	—	—	+	—	C. Reuter, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 167 (1912)	Verschiedene
—	7,85	+	2,16	0,51	0,73	+	—	S. Tamura, Ztschr. f. phys. Chem. **89**. 293 (1914)	Verschiedene
0,4	1,4	0,01	8,2	0,9	5,9	—	90,9	Oxyprolin 14,1; H. D. Dakin, Journ. Biol. Chem. **44**. 499 (1920)	
0,4	0,4	—	7,62	0,4	2,75	—	42,6	Oxyprolin 3,0; E. Fischer, Levene u. Aders (1902)	

Bezüglich verbesserter Isolierungsmethoden ist besonders die vermehrte Ausbeute an Asparaginsäure (s. auch S. 117) nach dem Butylalkoholverfahren von Dakin[1] bemerkenswert. So fanden Jones und John (1919) im Globulin der chinesischen Samtbohne (Stizolobin) nach der älteren Estermethode 5,7 % Asparaginsäure, nach der Methode Dakins dagegen 9,2 %. Dakin fand in der Gelatine gar das 6fache der Menge, die früher E. Fischer und seine Mitarbeiter gefunden hatten. Während letztere und Hart (1901) in Summe 42,6 % Aminosäuren aus der Gelatine isolieren konnten, gewann Dakin (1920) über 90 % (siehe Tabelle). Bemerkenswert ist hier besonders der hohe Gehalt an den Prolinen (23,6 %), Eiweißbausteinen, die vor den systematischen Analysen E. Fischers gänzlich unbekannt waren. Wie die Tabelle ferner lehrt, sind es hauptsächlich die 3 Aminosäuren Glutaminsäure, Leucin und Arginin, die vorherrschen. Erstere in fast allen pflanzlichen Proteinen, ebenso, wenn auch nicht so ausgesprochen das Leucin, während das Arginin besonders reichlich in den Globulinen der Leguminosen und Ölsamen gefunden wird. Dagegen tritt das Arginin, wie die Hexonbasen überhaupt, auffallend zurück in den Prolaminen der Getreidesamen. Unter Hinweis auf diesen Umstand wird neuerdings darauf Wert gelegt, in der Ernährung auf eine ausgleichende Verwertung der Hülsenfrüchte und Brotfrüchte zu sehen.

Bezüglich der indirekten Bestimmungsmethoden sei darauf hingewiesen, daß man jetzt vielfach auf diese Weise für die eben genannten basischen Eiweißspaltungsprodukte viel höhere Werte ermittelt. So wurden nach der Methode von v. Slyke gefunden:

	Cystin	Arginin	Histidin	Lysin	Tryptophan	
Globulin der Cocosnuß . .	1,4	15,9	2,4	5,8	+	Johns u. Mitarbeiter 1919
Phaseolin	0,8	6,1	3,3	7,9		Finks u. Johns 1920
Acerin (Globulin der Ahornsamen)	0,5	10,1	1,4	6,1		R. J. Anderson, Journ. Biol. Chem. **48**. 23 (1921)
Glycinin	1,2	8,1	1,4	9,1	1,4	Jones u. Waterman 1921
Globulin α der Mungbohne .	1,5	5,1	3,3	6,1	+	Johns u. Waterman, Journ. Biol. Chem. **44**. 303 (1920)
„ β „ „ .	0	7,6	2,0	9,3	+	
Globulin des Buchweizens .	1,0	13,0	0,6	7,9	+	Johns u. Chernoff, ebd. **34**. 439 (1918)

1) H. D. Dakin, Biochem. Journ. **12**. 290 (1918). — Für die Glutaminsäure besitzt man in ihrer Schwerlöslichkeit in Salzsäure als salzsaures Salz ein Mittel zur sehr vollständigen Abscheidung derselben. Da nun die Pflanzenproteine gerade an diesem Baustein sehr reich sind, speziell die Gliadine bis über 40 % an Glutaminsäure enthalten

Der Lysingehalt wird nach v. Slyke ermittelt, indem man seinen N-Gehalt gleich der doppelten Menge des Aminostickstoffs setzt, die sich im unzersetzten Eiweiß vorfindet. Diese Annahme scheint aber nicht, oder doch nicht regelmäßig zuzutreffen.[1] Auffallend ist jedenfalls, daß selbst im Hordein, das bisher wie die meisten Prolamine (Gliadine) als lysinfrei galt, nach v. Slyke 1% Lysin gefunden wurde.[2] Die Frage des Lysingehalts der Proteine ist vom ernährungsphysiologischen Standpunkt sehr wichtig, da das Lysin mit seiner langen Kohlenstoffkette vom höheren Tier nicht synthetisiert werden kann und es daher zu den lebenswichtigen Stoffen gehört, die auf die Dauer der Nahrung nicht fehlen dürfen.

Osborne und seine Mitarbeiter hatten 1908 für Phaseolin und Glycinin die folgenden Ausbeuten an Diaminosäuren erhalten:

	Arginin	Histidin	Lysin	Tryptophan
Phaseolin . .	4,9	2,6	4,6	+
Glycinin . .	5,1	1,4	2,7	+

Bedeutende Unterschiede der direkten und der indirekten Bestimmung ergaben sich also nur beim Lysin.

Die Ausbeute an Spaltungsprodukten wird auch durch den Umstand herabgesetzt, daß ein mehr oder weniger großer Teil der Eiweißstoffe bei der Hydrolyse huminisiert wird. Holm und Gortner[3] haben in fortgesetzten Untersuchungen (siehe S. 276) festgestellt, daß das bei der Säurehydrolyse gebildete schwarze säureunlösliche Humin dem Tryptophan entstammt, während das in Gegenwart von Aldehyden entstehende lösliche Humin das Tyrosin zur Muttersubstanz hat. Die Abhängigkeit der Huminbildung vom Tryptophan bei der Säurehydrolyse wird auch von O. Fürth und F. Lieben[4] bestätigt. Sie schlagen vor, nur die aus Kohlenhydraten gebildeten Produkte als Humine zu bezeichnen, die Umwandlungsprodukte des Tryptophans dagegen als Melanoidine.

Das Tryptophan liefert bei der Hydrolyse mit 20proz. HCl auch Ammoniak. Dadurch kann bei der Bestimmungsmethode nach v. Slyke ein weiterer Fehler unterlaufen, insofern der Tryptophan-N zum Teil beim basischen, zum Teil beim nichtbasischen N erscheint. Damit wären die Säureamide Asparagin und Glutamin nicht die einzigen Ammoniak-

---

können, wird in einigen Fällen eine hohe Ausbeuteziffer an Aminosäuren erreicht, die aber nur auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

1) Siehe auch K. Felix, Zeitschr. f. physiol. Chem. **110**. 217 (1920).

2) Johns u. Finks, Journ. Biol. Chem. **38**. 63 (1919).

3) G. E. Holm u. R. A. Gortner, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**. 632, 821, 2378 (1920).

4) O. Fürth u. F. Lieben, Biochem. Zeitschr. **116**. 224 (1921).

lieferanten der Proteinhydrolysen. Osborne und Nolan[1] haben festgestellt, daß die Bildung von Ammoniak derjenigen von Asparagin- und Glutaminsäure parallel geht. Da schon kurzes Kochen mit verdünnter Säure (HCl) ebensoviel Ammoniak liefert wie längeres mit 20proz. HCl (beim tryptophanarmen, glutaminsäurereichen Gliadin), so ist die Gegenwart erheblicher Mengen anderer leicht Ammoniak abspaltender Gruppen auszuschließen. Daher dürften wohl auch keine Uramidosäuren der Form $NH_2 \cdot CO \cdot NHCR$ in den Proteinen auftreten, wie Andersen[2] annimmt. Daß im Gliadin der Glutaminrest vorgebildet ist, zeigt das gleichartige Verhalten desselben mit synthetischen glutaminhaltigen Polypeptiden bei der Hydrolyse.[3]

Konstitution. Die Peptid-Theorie der Proteine E. Fischers kann heute als allgemein anerkannt angesehen werden.[4] E. Fischer äußerte sich in einer letzten Arbeit über Eiweißstoffe wie folgt über deren Konstitution, Molekulargewicht und Isomerie[5]: „Daß in den Proteinen Amidverbindungen vorkommen, ist durch die Entstehung von Di- und Tripeptiden bei der partiellen Hydrolyse erwiesen, und manche Beobachtungen, wie die Biuretreaktion, das Verhalten gegen Fermente, die relative Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien deuten weiter darauf hin, daß diese Peptidbindungen die Hauptrolle spielen.

Allerdings sind auch noch andere Möglichkeiten vorhanden und ich habe schon vor zehn Jahren darauf hingewiesen, daß die Anwesenheiten von Piperazinringen oder von Äther- bzw. Estergruppen, bedingt durch die Hydroxyle der Oxyaminosäuren, in manchen Proteinen nicht unwahrscheinlich sei (s. S. 413). Dagegen halte ich Kohlenstoffbindung zwischen den verschiedenen Aminosäuren für höchst unwahrscheinlich, denn auch die Form der α-Ketosäuren, die H. Schiff (1897) für die Polyaspartsäuren annahm und die F. Hofmeister (1902) bei den Proteinen noch für möglich hielt, steht im Widerspruch mit ihren Eigenschaften. Sie würden dann ja eine α-Aminoketogruppe enthalten, die sich durch große Empfindlichkeit gegen alkalische Oxydationsmittel, z. B. Fehlingsche Lösung, auszeichnet, und würden außerdem noch in mancher Beziehung zu dem α-Aminoacetessigester stehen, dessen große Unbeständigkeit bekannt ist.

1) Th. B. Osborne u. O. L. Nolan, Journ. Biol. Chem. **43**. 311 (1920).

2) Andersen, Biochem. Ztschr. **70**. 344 (1915).

3) H. Thierfelder u. E. v. Cramm, Zeitschr. f. physiol. Chem. **105**. 58 (1919).

4) O. Loew schloß sich dieser Ansicht nicht an und suchte seine älteren Theorien der Eiweißbildung und -Konstitution mit den Ergebnissen der Fischerschen Schule in Einklang zu bringen, indem er die Präexistenz der vielen heterogenen Aminosäuren im Proteinmolekül anfocht. In seinen Theorien läßt er den Asparaginaldehyd, für die glutaminsäurereichen Proteine den Aminoglutarsäurealdehyd eine dominierende Rolle spielen (siehe zuletzt Chem. Zeitg. 1920 Nr. 68).

5) E. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. **99**. 54 (1916).

Wenn man aber von allen Komplikationen der Verkettung absieht, so bleibt mit den Peptidverbindungen allein die Isomerie der Proteine noch mannigfach genug. Darauf hat bereits F. Hofmeister hingewiesen in dem erwähnten Vortrag (1902), wo er das Proteinmolekül mit einem Mosaikbild von verschiedenfarbigen und verschiedengestalteten Steinen vergleicht und die »schier unerschöpfliche Zahl der Kombinationen« hervorhebt. Der schon vorher ausgesprochenen Vermutung, daß in dem Eiprotoplasma jeder Pflanzen- und Tierspezies eine besondere Art von Eiweißkörpern vorkomme, stehe deshalb vom chemischen Standpunkt aus keine Schwierigkeit im Wege. Allerdings legte Hofmeister seinen Betrachtungen ein Eiweißmolekül von etwa 125 Kernen (Aminosäuren) zugrunde, wie es in dem Hämoglobin gegeben sei.

Nach meiner Ansicht sind aber die Methoden, die man zur Bestimmung der Molekulargröße der Hämoglobine angewandt hat, weniger sicher, als man früher annahm. Obschon sie hübsch kristallisieren, ist die Garantie der Einheitlichkeit doch nicht gegeben, und selbst wenn man diese zugeben und damit die Richtigkeit eines Molekulargewichts von 15—17 000 für manche Hämoglobine anerkennen will, so ist es doch noch immer zu beachten, daß das Hämatin nach allem, was wir von seiner Struktur wissen, mehrere Globinreste fixieren kann. Wenn diese nun untereinander gleich sind, so würde das Isomerieproblem des Hämoglobins auf die Isomerie des viel kleineren Globinmoleküls reduziert sein.

Dagegen stimme ich der Meinung Hofmeisters und vieler anderer Physiologen gerne bei, daß Proteine von 4000—5000 Molekulargewicht keine Seltenheit sind. Wenn man als mittleres Molekulargewicht der Aminosäuren die Zahl 142 annimmt, so würde das einem Gehalte von etwa 30—40 Aminosäuren entsprechen.

Ferner enthalten die biologisch wichtigsten Proteine, auch die kristallisierten, fast alle früher angeführten Aminosäuren und selbst die Protamine, die ursprünglich eine sehr einfache Zusammensetzung zu haben schienen, sind doch durch die Entdeckung ihres Gehaltes an Monoaminosäuren mehr und mehr in die Klasse der komplizierten Gebilde hinaufgerückt.

Man darf allerdings nicht vergessen, daß die Unsicherheit über die Einheitlichkeit der Stoffe auch alle Schlüsse über die Zusammensetzung des Moleküls gefährdet. Immerhin halte ich es für möglich, daß in den typischen Proteinen die Mehrzahl der obigen Aminosäuren vorhanden sind. Um eine Berechnung der Isomeriefälle vornehmen zu können, will ich deshalb als recht wahrscheinlichen Fall ein Proteinmolekül wählen, das aus 30 Mol. Aminosäuren besteht, von denen 18 untereinander verschieden sind, dann würden 12 Aminosäuren mehrfach vorhanden sein. Angenommen, es seien 2, ferner 3 und 3, dann 4 und endlich

5 Aminosäuren untereinander gleich, so würde die Zahl der Isomeren nach der Formel betragen:

$$\frac{30!}{2!\ 3!\ 3!\ 4!\ 5!} = \frac{2 \cdot 653 \cdot 10^{32}}{207 \cdot 360} = 1{,}28 \cdot 10^{27}$$

(abgerundet), d. i. mehr als tausend Quadrillionen. Dabei ist die Tautomerie der Peptidgruppe noch nicht berücksichtigt. Ferner ist angenommen, daß die Verkettung der Aminosäuren nur in der einfachsten Weise erfolgt ist, wie es bei den Monoaminomonocarbonsäuren geschieht.

Die Zahl würde noch außerordentlich wachsen, wenn man die verschiedenen Bindungsformen der Aminodicarbonsäuren und der Diaminosäuren mit in Betracht zöge, wie es bei den Polypeptiden geschehen ist. Ob solche Formen bei den Proteinen tatsächlich vorhanden sind, läßt sich allerdings zurzeit schwer beurteilen. Über die Bindung der Aminodicarbonsäuren ist so gut wie gar nichts bekannt. Wir wissen nur, daß bei ihnen der Überschuß an Carboxyl in den Proteinen durch amidartig gebundenes Ammoniak oder auch durch eine entsprechende Menge Diaminosäure neutralisiert ist. Etwas besser studiert sind die Diaminosäuren. Schon vor 10 Jahren haben Skraup und Hörner gezeigt, daß beim Casein und Leim durch Behandlung mit salpetriger Säure der Lysinanteil zerstört wird, während die anderen Aminosäuren, insbesondere auch das Arginin, erhalten bleiben."

Über die Lysinbestimmung auf Grund dieser Reaktion siehe oben. Vom Arginin weiß man, daß seine Guanidogruppe nicht amidartig verkuppelt ist (Kossel). Es ist demnach wie eine einfache Aminosäure gebunden. Dies ist wenigstens für die einfachsten Proteine, die Protamine sichergestellt. Da diese mitunter bis zu 90 % aus Arginin bestehen, so hat man im Arginin den zentralen Kern der Eiweißmoleküle sehen wollen.

Über die Anordnung der einzelnen Aminosäuren gab die Art der isolierten Di- und Tripeptide einigen Aufschluß. Daß die einzelnen Aminosäuren in verschiedener Bindung auftreten können, zeigt sich ebenfalls bei der partiellen Hydrolyse, da bei dieser die gleiche Säure im zerlegten wie im noch polypeptidisch verbundenen Anteil vorkommen kann. Man hat auch von einem schwer und einem leicht spaltbaren Anteil gesprochen, von denen ersterer durch den Gehalt an Glykokoll, Phenylalanin und Prolin charakterisiert ist, während die leichte Abspaltbarkeit von Tyrosin und Tryptophan das Vorhandensein eines durch diese Aminosäuren gekennzeichneten leicht hydrolysierbaren Teiles aufzeigen soll.

Die ungleiche Wirkung der Fermente der Pepsin- und der Trypsingruppe deutet auf eine ungleiche Art der Bindung zwischen den einzelnen Aminosäuren einerseits und den aus diesen zusammengesetzten Peptonen auf der anderen Seite. Zu einer ähnlichen Anschauung, wonach

das Eiweißmolekül aus bestimmten Komplexen zusammengesetzt sei, kam Edlbacher[1] auf Grund seiner Studien über die Methylierung der Proteine. Die Aufnahmefähigkeit für Methylgruppen wächst proportional mit dem Fortschreiten der Hydrolyse, da durch diese immer neue Aminogruppen, die der Methylierung zugänglich werden, frei gemacht werden. Am Anfang der Hydrolyse wächst aber die Zahl der frei werdenden Aminogruppen, die man sowohl mit salpetriger Säure wie mittels der sogenannten Formoltitration nachweisen kann, viel rascher als die Aufnahmefähigkeit für Methylgruppen. Edlbacher erklärte sich nun diese Erscheinung so, daß im Eiweiß ähnlich wie in den aus Polynucleotiden aufgebauten Nucleinsäuren (s. d.) zuerst eine Aufspaltung zu solchen Komplexen stattfindet, die den Nucleotiden entsprechen (Peptone und Albumosen), während die folgende Phase, die Freimachung der einzelnen Aminosäuren, der Wirkung der Fermente Nucleotidase und Nucleosidase zu vergleichen wäre, die die einzelnen Nucleotide oder einfachen Nucleinsäuren weiter bis zu nicht weiter spaltbaren Verbindungen zerlegen. Die Resultate der Methylierung sind aber mit Vorsicht zu werten.[2] Je nach Art der Bedingungen (besonders des Methylierungsmittels) kann diese verschieden verlaufen, da auch Hydroxyle in freier Form in den Proteinen vorhanden sind, teils als Carboxylgruppen, teils als solche aliphatischer und cyklischer Oxyaminosäuren (Serin, Tyrosin, Oxyprolin, Oxyglutaminsäure).

J. Herzig meint die Schwierigkeit der Erklärung dieser Erscheinungen auch auf die Tautomerie der Gruppe -CO · NH- zurückführen zu können. In diesem Zusammenhang sind die folgenden Beobachtungen von Interesse: Geake und Nierenstein[3] fanden, daß sich die Aminosäuren in ätherischer Suspension nicht mit Diazomethan methylieren lassen, und schlossen daraus, daß den Aminosäuren eine betainartige Konstitution zukäme, die im einfachsten Falle, dem des Glykokolls, in folgender Weise zu formulieren wäre: $CH_2\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH_3 \diagup\end{matrix}O$. Herzig und Landsteiner[4] konnten aber diese Reaktionsunfähigkeit nur für Glykokoll und Alanin bestätigen, da bei Eintritt negativer Gruppen, wie bei der Hippur-

1) S. Edlbacher, Zeitschr. f. physiol. Chem. **107**. 52. — **108**. 287 (1919). — **110**. 153 (1920). — **112**. 80 (1921). — A. Kossel u. S. Edlbacher, ebd. **107**. 45 (1919).

2) Siehe auch J. Herzig, Zeitschr. f. physiol. Chem. **110**. 156. — **111**. 223 (1920). Über das Verhalten der einzelnen Aminosäuren bei der Methylierung siehe des Verfassers Aufsatz in Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7. — Als sichergestellt gilt, daß die natürlichen Eiweißstoffe keine Methylgruppen, weder $-OCH_3$ noch $-NCH_3$ präformiert enthalten.

3) A. Geake u. M. Nierenstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. **92**. 149 (1914). — Biochem. Journ. **9**. 309 (1916).

4) J. Herzig u. K. Landsteiner, Biochem. Zeitschr. **105**. 111 (1920).

säure und dem Phenylalanin, ferner beim Leucin, Tyrosin usw. die Reaktion mit Diazomethan stattfindet, in den letzteren Fällen allerdings sehr träge am N und nur an der Carboxylgruppe lebhaft. Sie nehmen daher nur für die beiden einfachsten Aminosäuren die betainartige Formel an, während für die übrigen an Tautomerie im Sinne eines Gleichgewichts zwischen beiden Formen gedacht wird. Nun haben K. G. Falk und K. Sugiura[1] neue Unterschiede im Verhalten der beiden Kristallformen, die man sowohl für das Glykokoll wie für das Alanin kannte, angegeben und für die beiden äußerlich verschiedenen Formen auch zwei verschiedene Konstitutionsformeln, die gewöhnliche und die Betainformel vorgeschlagen. Sie wollen diese Isomerie mit der Vitaminfrage in Beziehung bringen, da man auch die Vitaminwirkung vereinzelt auf die isomere (tautomere) Form schon bekannter Verbindungen zurückzuführen suchte. Für eine solche Anschauung dürfte aber jeder wissenschaftliche Rückhalt fehlen. Denn einmal ist die vitamine Wirkung der als tautomer angesprochenen Oxypyridinverbindungen später als irrtümlich erkannt worden, wie denn überhaupt das struktur- und biochemische Interesse an diesen Verbindungen verloren ging, sobald man einsah, daß die in der Reiskleie gefundene Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure) nichts mit der vitaminen Wirkung der Kleie zu tun habe.

Die Ungleichheit der Proteine ist auch bei der Außerachtlassung der Tautomeriefragen groß genug, um der Vererbungs-, Immunitäts-, Rassentheorie usw. die breiteste Grundlage zu gewähren. Es sind auch artspezifische Reaktionen für Pflanzenproteine wiederholt selbst für den praktischen Gebrauch herangezogen worden. Es ist aber noch völlig fraglich, ob zur Erklärung solcher Reaktionen die verschiedene chemische Konstitution der Eiweißstoffe hinreicht.

Auch auf dem Gebiete der Proteine hat man offenbar, wie auf dem anderer komplizierter gebauter Verbindungen den gleichen Fehler begangen, nämlich die physiko-chemischen Faktoren unrichtig einzuschätzen und damit im Zusammenhang das Molekulargewicht zu überschätzen. Während man heute mit E. Fischer (s. oben) und anderen das Molekulargewicht der genuinen Proteine auf ca. 5000 schätzt, gab Sabanajew (1891) 14000 an, Sutherland (1905) 32000, v. d. Feen (1916) 26000. Die Überschätzung des Molekulargewichts rührt zum Teil vom Versagen der direkten Methoden zu dessen Bestimmung her und dem allgemein verbreiteten Glauben der außerordentlichen Molekulargröße bei den meisten Naturstoffen, wo dies der Fall war (Stärke, Cellulose usw.). Zum Teil aber auch daher, daß man etwa aus einem Schwefelgehalt von Albumosen ein Molekulargewicht von z. B. 2000 errechnete, bis man einsah, daß ein kleiner Schwefelgehalt in dem Augenblicke

1) K. G. Falk u. K. Sugiura, Journ. Biol. Chem. **34**. 29 (1918).

nichts über die Molekulargröße besagen konnte, als man die Albumosen usw. als Gemische erkannte, die aus schwefelhaltigen und schwefelfreien Verbindungen von recht niedrigem Molekulargewicht bestehen konnten.

Vorkommen und Einteilung der Pflanzenproteine. Eiweißstoffe kommen zwar in allen lebenstätigen Geweben vor, doch sind bisher fast ausschließlich nur die Proteine der Samen näher bekannt geworden, denn die meisten Pflanzenteile enthalten Eiweißstoffe nur in so geringen Mengen, daß ihre Gewinnung und ihr Studium sehr erschwert wird. Ungleich günstiger liegen die Verhältnisse bei den Samen, die Proteine für den wachsenden Embryo als Reservestoffe aufspeichern. Der Proteingehalt solcher Samen ist je nach der Pflanzenart sehr ungleich. Wahrscheinlich ist auch bei den Samen die Menge des Nichtreserveeiweißes gering. Man weiß aber nichts Sicheres über dieses. Außer in Form fester Ausscheidungen, die stets als Reservesubstanzen gedeutet werden, findet man die Proteine als Konstituenten des Protoplasmas und in scheinbaren Lösungen im Zellsaft. Über die labilen Eiweißformen des „lebenden" oder „aktiven" Eiweiß haben O. Loew und Th. Bokorny seit Jahrzehnten Beobachtungen angestellt.[1]

Eine Einteilung der Eiweißstoffe der Pflanzen ist wie nach Gesagtem einleuchtend, nur bei den Samen-Reserveproteinen gegeben. Sie ist derjenigen der Proteine der Tierwelt nachgebildet. Man findet aber gewisse Unterschiede, die unten angeführt werden sollen. Wir beschreiben zunächst das verhältnismäßig wenige, was die chemische Forschung der neueren Zeit über die Proteine anderer Pflanzenteile an sicheren Ergebnissen lieferte.

Ein an Eiweißstoffen reiches, aber nicht leicht zugängliches Material sind die Pollenkörner, die 15—30 % Proteine enthalten. Man vermutet in diesen die den Protaminen des tierischen Spermas verwandten einfachsten Proteine. F. W. Heyl[2] erhielt aus dem Blütenstaub von Ambrosia artemisifolia ein Albumin, das bei 45° koagulierte in 1 % Ausbeute, daneben ca. 3 % Proteosen; die Hauptmenge war ein in verdünnten Alkalien lösliches Glutelin. In der wässerigen Lösung des Blütenstaubs wurden neben den 3 normalen Diaminosäuren auch das Agmatin gefunden. Die genannten Eiweißstoffe enthalten kein Tryptophan, zum Teil auch kein Histidin.

Das Vorkommen von Nucleinbasen beweist, daß ein Teil der Eiweißstoffe in Form von Nucleoproteiden vorkommt, worauf auch die Zusammensetzung der analogen Organe des Tierreichs hinweist.

---

1) O. Loew und Th. Bokorny, Chemische Ursachen des Lebens. 1881. — O. Loew, Die chemische Energie der lebenden Zellen. 1906. — Biochem. Zeitschr. **71**. 306 (1915).

2) F. W. Heyl, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 670 (1919). — F. W. Heyl und H. H. Hopkins, ebd. **42**. 1738 (1920).

Ungemein wenig ist über die Eiweißstoffe grüner Blätter bekannt. Die Stromasubstanz der Chlorophyllkörner ist bisher nur mikrochemisch untersucht worden.[1] Daß ihr auch beim photosynthetischen Akt der Kohlensäurereduktion eine Rolle zukäme, konnte wohl vermutet werden. Ihre aktive Mitwirkung bei diesem Vorgang geht aus den Versuchen von Willstätter und Stoll (1918) hervor. Erst neuerdings hat sich Osborne[2] auch dem Studium der Eiweißstoffe grüner Blätter zugewandt. Aus frischen Spinatblättern wurde colloidales Eiweiß erhalten, das 15,25 % N enthielt, keine Nucleinsäure einschloß, aber wahrscheinlich dennoch pentosenhaltig war. Aus vorsichtig getrockneten Spinatblättern wurden ganz ähnliche Präparate gewonnen. Durch Ausziehen der getrockneten Masse mit siedendem Wasser gehen neben anderen Stoffen auch Proteosen (etwa 10 % der Eiweißsubstanz) in Lösung. Der Rückstand enthält die Hälfte der ursprünglichen Trockensubstanz und zeigt einen Eiweißgehalt von 39 %. Auf die Trockensubstanz bezogen, ist also der Eiweißgehalt der Blätter sehr beträchtlich. Über Versuche zur Gewinnung von Proteinen aus Blättern des Kohls, Spinats, wilden Weins und Gras siehe Chibnall und Schryver.[3]

Aus dem Milchsafte von Antiaris toxicara gewannen Kotake und Knoop[4] ein kristallisierendes Protein, das sich in seiner Elementarzusammensetzung wesentlich von den Samenproteinen unterschied: C 48,0 H 5,7 O 23,4 N 15,7 S 7,2 %. Entsprechend dem außergewöhnlichen Schwefelgehalt, wurde nicht weniger als 10,6 % Cystin gewonnen. Das Protein ist löslich in heißem Wasser, aus welchem es sich beim Abkühlen in Nadeln oder Prismen abscheidet, ferner in verdünnten Säuren und Alkalien. Durch Ammoniumsulfat wird es schon vor Halbsättigung ausgesalzen.

Eiweißstoffe aus Knollen. Tuberin bildet das Hauptprotein der Kartoffel. Es ist zum Teil im Saft gelöst, zum Teil kann es mittels Kochsalzlösung aus den Rückständen des Preßsaftes extrahiert werden. Es ist seinen Löslichkeitsverhältnissen nach den Globulinen anzureihen. Sjollema und Rinkes[5] konnten bei der Hydrolyse die Mehrzahl der allgemein auftretenden Aminosäuren nachweisen (s. Tabelle, Elementaranalyse s. S. 466). Ihr Präparat enthielt nur 14,9 % N, während das Präparat von Osborne und Campbell (1896), die das Tuberin zuerst näher untersuchten und ihm den Namen gaben, einen normalen N-Gehalt (16,2 %) aufwies.

1) A. Meyer, Ber. d. d. bot. Ges. **33**. — **36** (1915—1918).

2) Th. B. Osborne, Wakeman, Leawenworth u. Nolan, Journ. Biol. Chem. **42**. 1 (1920).

3) A. Ch. Chibnall und S. B. Schryver, Journ. of Physiol. **54**. 32 (1920). — Bioch. Journ. **15**. 60 (1921).

4) Kotake u. Knoop, Zeitschr. f. physiol. Chem. **75**. 488 (1912).

5) Sjollema u. Rinkes, ebd. **76**. 368 (1912).

Die Eiweißstoffe der Bakterien und Pilze werden als Anhang zu jenen der Samenproteine besprochen werden.

Die Reserveproteine der Samen.

Nach Th. B. Osborne teilt man die Eiweißstoffe der Samen ein in:

1) Albumine, in Wasser lösliche, durch Erhitzen koagulierbare, den tierischen Albuminen in den wesentlichen Merkmalen entsprechende Eiweißstoffe. In fast allen Samen, meist zu 0,1—0,5 % auftretend. Unlöslich in Alkohol; durch wenig Säure oder Alkali nicht fällbar. Durch Ammonsulfat werden die meisten erst bei $^2/_3$ bis ganzer Sättigung ausgesalzen, eine Anzahl aber auch durch Halbsättigung. Von den tierischen Albuminen unterscheiden sie sich durch die Fähigkeit, mittels NaCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4 ausgesalzen zu werden; auch sind sie schwefelärmer.

2) Globuline, sind unlöslich in Wasser, löslich in neutralen Salzlösungen. Diese charakteristische Löslichkeit zeigen viele nur in Form von Salzen mit einer kleinen Menge Säure; die säurefreien Proteine dieser Gruppe sind in Wasser allein löslich. Zum Unterschied gegen die tierischen Globuline, welche stets durch Halbsättigung mit Ammonsulfat gefällt werden, werden von den pflanzlichen Globulinen manche schon bei geringerer, andere erst bei nahezu völliger Sättigung ausgesalzen. Über die schwerere Koagulierbarkeit s. S. 465.

Die Globuline bilden den größten Teil der Proteine der Leguminosensamen und etwa die Hälfte der Eiweißstoffe vieler ölreicher Samen. Sie wurden früher meist als Pflanzencaseine (Liebig), Nucleovitelline, Nucleoalbumine, Vitelline oder Phytovitelline (Weyl) beschrieben. Nur Rohpräparate sind phosphorhaltig, da die phosphorhaltigen Säuren der Samenextrakte mit dem Globulin Salze bilden und mit ausgefällt werden. Durch wiederholte Umfällungen kann indessen der phosphorhaltige Anteil abgetrennt werden.

3) Prolamine sind dadurch charakterisiert, daß sie durch 50—80 proz. Alkohol extrahiert werden können. Außer durch die Löslichkeit in verdünntem Alkohol sind sie auch durch die Zusammensetzung bemerkenswert; sie liefern bei der Hydrolyse kein (oder sehr geringe Mengen) Lysin, wenig der anderen Hexonbasen Arginin und Histidin, dagegen sehr viel Glutaminsäure, viel Ammoniak und Prolin (daher der Name).

4) Gluteline, auch Glutenine genannt, sind in verdünnten Alkalien und Säuren löslich, dagegen unlöslich in neutralen Lösungsmitteln.

5) Samenproteine nicht näher bekannter Art. Von einer weiteren Gruppe durch Neutralsalze nicht extrahierbarer Proteine ist es zweifelhaft, ob sie zur vorigen gerechnet werden können. Bei der Extraktion des Samenmehls bleibt ein Teil der Proteine zurück; von diesen gehört wieder ein Teil den in unverletzten Zellen dem Einfluß des Extraktionsmittels entzogenen Albuminen und Globulinen an, ein anderer Teil läßt sich

durch verdünnte Alkalien extrahieren, aber die so gewonnenen Präparate sind zu unrein, um sie einer bestimmten Gruppe zuweisen zu können.

Albumine. Die Zahl der bisher näher studierten pflanzlichen Albumine ist im Vergleich zu jenen tierischer Abkunft gering. Das Phaselin, zu ca. 2 % in den Samen von Phaseolus vulgaris, ist nur in denaturierter Form von veränderter Löslichkeit erhalten worden; es ist daher nicht sicher, ob es den Albuminen oder Globulinen zuzuzählen ist. Sein niedriger Stickstoffgehalt (14,6 %) spricht für das Vorhandensein einer stickstoffärmeren Gruppe.

Am besten bekannt sind das Legumelin und Leukosin.

Legumelin ist das Albumin der Leguminosensamen von Pisum sativum, Ervum lens, Vicia faba, Vigna sinensis, Soja hispida. Nicht gefunden wurde es bei Phaseolus und Lupinus. Die Albumine bilden 1,25—2 % der Samen. Ihre Identität ist nicht sichergestellt. Voluminöses, weißes Pulver. Koaguliert bei 55—60°.

Leukosin kommt zu ca. 0,4 % in den Samen der Getreidearten vor; dargestellt wurde es aus Weizen, Roggen, Gerste. Im Embryo des Weizenkorns ist es mit Nucleinsäure zu einem Nucleat verbunden; kommt im Embryo zu ca. 10 % des entfetteten Materials vor. Koaguliert bei langsamem Erhitzen bei 52°.

Czapek gibt an, Albumine in reichlicher Menge im Frühjahrssafte des Phloems der Bäume gefunden zu haben. Er faßt die Albumine und Globuline ihrer ähnlichen Eigenschaften und ihres meist gemeinsamen Auftretens wegen als „Euproteine“ zusammen. Die Albumine dürften aber im Gegensatz zu den Globulinen vornehmlich der Zusammensetzung des Embryos angehören (siehe Leukosin). In den Getreidesamen, in welchen die alkohollöslichen Prolamine vorwiegen, gehört der Globulinanteil allerdings hauptsächlich wieder dem Embryo an.

Ricin, die außerordentlich giftige Substanz der Samen von Ricinus communis, ist nach Osborne[1] ein Albumin. Allerdings ist nicht ausgeschlossen, daß das eigentliche Toxin nichteiweißartiger Natur ist, mit dem Albumin aber verbunden ist und mit ihm gefällt wird. Durch sorgfältige Fraktionierung der den Giftstoff enthaltenden Ricinusproteine wurde gezeigt, daß deren Hauptmenge ungiftig ist. Die Proteine bestehen aus unwirksamem Globulin, einem oder mehreren Albuminen, die unter 20° koagulieren, und aus verhältnismäßig viel Proteosen. Das Albumin beträgt mindestens 1,5 % der fettfreien Samen. Die Toxicität ist der Albuminmenge annähernd proportional. Die wirksamsten Präparate enthielten 70 % Albumin und 30 % Proteose (Osborne). Woronzew (1909) betrachtet die wirksame Substanz als an ein Globulin gebunden, da sie durch Sättigung der Lösungen mit $MgSO_4$ gefällt wird. Nach

1) Osborne, Mendel u. Harries, Amer. Journ. of Physiol. **14**. 259 (1905).

Osborne gilt aber dieses Verhalten auch für viele pflanzliche Albumine. (Siehe auch Toxine.)

Globuline. Die Globuline gehören mit den Prolaminen zu den am besten bekannten Pflanzenproteinen. Sie bilden teils frei teils an Basen gebunden den Hauptbestandteil der Aleuronkörner. Sie sind durch ihr Kristallisationsvermögen ausgezeichnet und finden sich häufig auch in Kristallform im Plasma eingebettet.

Man teilte die hierhergehörenden Proteine wohl in Edestine und Legumine ein, doch werden diese Namen besser für besondere Eiweißstoffe reserviert und die Einteilung nach dem Ausgangsmaterial getroffen. Die Getreidesamen sind zumeist sehr arm an Globulinen.

Globulin der Weizensamen, des Roggens und der Gerste. Das Globulin dieser Getreidearten zeigt übereinstimmende Zusammensetzung und scheint identisch zu sein. Der Stickstoffgehalt ist hoch (18,4 %). Am besten studiert ist jenes der Weizensamen. Nach Osborne macht es ca. 5 % des Embryos und 0,6 % des ganzen Samens aus. Das Globulin des Embryos ist an Nucleinsäure als Salz (Nucleat) gebunden und ist offenbar identisch mit jenem Globulin, das aus dem Weizenmehl frei von Phosphor gewonnen werden kann. Es ist sehr leicht in 5—10-prozentiger NaCl-Lösung löslich. Die Hydrolysenprodukte sind unbekannt. Nach O'Brien soll das Weizenglobulin aus Kochsalzlösung in hexagonalen Tafeln auskristallisieren.

Avenalin nannte Osborne ein globulinartiges Protein, das sich in oktaedrischen oder in rhombischen Kristallen aus Hafermehl gewinnen läßt.

Noch weniger ist bekannt über das Globulin des Reises (Rosenheim und Kajiura 1908), sowie die Globuline aus Mais, von denen drei beschrieben wurden (Chittenden und Osborne 1892).

Globuline der Leguminosensamen. Sie bilden den Hauptbestandteil der eiweißreichen Leguminosen, sind daher verhältnismäßig leicht zugänglich.

Legumin wurden früher die Reserveeiweißstoffe vieler Leguminosen genannt. Der Name ist jetzt für die einander gleichenden Präparate aus Erbsen-, Wickensamen, Samen von Vicia faba und der Linse zu beschränken[1]; doch dürften auch diese Präparate trotz völliger Übereinstimmung der Elementarzusammensetzung nicht identisch sein. Legumin ist löslich in Kochsalzlösung, wird durch Sättigung der Lösung mit NaCl oder $MgSO_4$ nicht ausgefällt, wohl aber durch Ammonsulfat. Linksdrehend.

1) Nach Fornaini (1912) kommt Legumin auch im Samen der Kichererbse (Cicer arietinum) vor. O. Hammarsten (Zeitschr. f. physiol. Chem. **102**. 85 [1918]) unterscheidet α- und β-Legumin der Erbsensamen, ersteres in NaCl löslich und phosphorfrei, letzteres unlöslich und phosphorhaltig.

Die oben genannten Samen mit Ausnahme jener der Wicke enthalten ein zweites Globulin, das Vicilin, welches in sehr verdünnten Kochsalzlösungen sich leichter auflöst wie Legumin, auch noch schwefelärmer als dieses ist (0,17 % S). Diese Globuline sind argininreich.

Als Conglutin (Ritthausen) bezeichnet man mit Osborne die Globuline der Lupinensamen. Die gelbe Lupine enthält 28 % Globuline, die sich durch Fraktionierung in zwei Anteile von verschiedener Löslichkeit trennen lassen: Conglutin-α und β. Die blaue Lupine (Lupinus angustifolius) enthält ein Conglutin, das mit der α-Verbindung vielleicht identisch ist, während die Fraktionen, welche der β-Verbindung entsprechen sollten, von dieser verschieden sind und nur wenig Schwefel enthalten, während Conglutin-β schwefelreich ist (1,7 % S).

Conglutin-β ist in verdünnten Salzlösungen leichter löslich als die α-Verbindung. Die letztere Substanz unterscheidet sich von den übrigen Samenglobulinen dadurch, daß sie auch nach Behandlung mit Alkohol oder nach dem Trocknen ihre Löslichkeit in Salzlösungen beibehält.

Von näher beschriebenen Leguminosenproteinen seien noch erwähnt das Phaseolin in Bohnenarten, fast die gesamte Menge des Eiweißes dieser Samen ausmachend, zu 20 % bei Phaseolus multiflorus; in P. radiatus und P. lunatus identische oder doch sehr ähnliche Proteine. Vignin bildet die Hauptmasse des Proteins der Kuherbse (Vigna sinensis), sehr ähnlich mit Legumin. Glycinin, das Hauptprotein der Sojabohne (Glycine oder Soja hispida), ebenfalls dem Legumin ähnlich. Neuerdings sind näher beschrieben und analysiert worden die Eiweißstoffe der Erdnuß und der Jackbohne. Im entfetteten Erdnußmehl entfällt von 42 % Gesamtprotein 32 % auf Globuline, in der Hauptsache Arachin, daneben das besonders an Diaminosäuren reiche Conarachin.[1] In der Jackbohne von Canavalia ensiformis gaben Jones und Johns die Globuline Canavalin und Concanavalin[2] an, zusammen 18 % der Samen, neben 15 % Albumin. Sumner[3] fand 3 Globuline, die sehr gut kristallisierenden Concanavalline A und B und das nicht kristallisierende Canavallin. Die Globuline gaben noch nach mehrfacher Reinigung Phosphorreaktion. Die Eiweißstoffe der Mungbohne (Phaseolus aureus), zwei Globuline und ein Albumin, sind von Johns und Waterman[4] studiert worden.

Globuline aus Ölsamen. Sie sind hauptsächlich durch den hohen Gehalt an Arginin stickstoffreich, kristallisieren oft gut und sind

1) C. O. Johns u. D. B. Jones, Journ. Biol. Chem. **28**. 77 (1916). — **36**. 491 (1918).
2) Dieselben, ebd. **28**. 67 (1916).
3) J. B. Sumner, ebd. **37**. 137 (1919).
4) Johns u. Waterman, ebd. **44**. 303 (1920). Über die Globuline der Samtbohnen (Stizolobium) siehe Johns u. Finks, ebd. **34**. 429 (1918), Johns u. Waterman, ebd. **42**. 59 (1920), sowie die Tabelle S. 470. Siehe auch Jones u. Johns, Journ. Biol. Chem. **40**. 435 (1919).

untereinander nahe verwandt. Mit dem Ausdruck Edestin hat man früher die kristallisierenden Globuline aus den Samen von Getreidekörnen, Kürbis, Lein, Sonnenblumen, Hanf, aus Cocos- und Paranüssen bezeichnet. Nach Osborne soll jedoch der Name nur für das Globulin des Hanfs angewendet werden. Die Verschiedenheit der Proteine der genannten Samen zeigte sich besonders in der Ausbeute an Hydrolysenprodukten (s. die Tabelle).

Edestin, das Hauptprotein der Hanfsamen (Cannabis sativa). Der Name ist abgeleitet von edestos = eßbar. Aus fettfreien Samen kann man bis 13 % Edestin gewinnen. Es ist in reiner Form in Wasser ganz unlöslich, wird aber in Gegenwart verdünnter Salzsäure löslich, ebenso löst es sich in verdünnten Salzlösungen, auch in gesättigter Kochsalzlösung. Es hat ausgesprochen basische Eigenschaften. Kristallisiert gut; linksdrehend. Durch Einwirkung von Säuren wird Edestin schnell in eine in verdünnten Salzlösungen unlösliche Modifikation, Edestan, umgewandelt.

Excelsin, das Hauptprotein der Paranuß (Bertholletia excelsa), ist durch sein Kristallisationsvermögen besonders ausgezeichnet. Es ist schon 1858 von Maschke in Kristallform gewonnen worden. Bildet mehr als 20 % der ölfreien Samen.

Corylin bildet ca. 15 % oder die Hälfte der Eiweißstoffe der Haselnuß (Corylus avellana). Linksdrehend.

Juglansin, zu ca. 20 % in den Samen der Walnuß (Juglans regia), auch in anderen Juglansarten; ist dem Corylin sehr ähnlich und wurde früher mit diesem für identisch angesehen. Auch aus anderen Nüssen sind ähnliche Globuline gewonnen worden, so aus der Kokosnuß ein kristallisierbares.[1]

Amandin wurde das Protein genannt, das mehr als 24 % des ölfreien Mandelmehls (Amygdalus communis) bildet. Das gleiche Globulin tritt wahrscheinlich auch im Pfirsich auf. Kristallisiert nicht.

Näher untersucht sind ferner Globuline aus Baumwollsamen, Flachssamen, Kürbis-, Sonnenblumensamen, Ricinus. Die Präparate aus Kürbis, Ricinus, und besonders aus den Flachssamen können kristallisiert erhalten werden.

Globulinpräparate aus verschiedenen Kiefern- und Tannensamen erwiesen sich ebenfalls als argininreich und scheinen den oben genannten ähnlich zu sein. Ein näheres Studium dieser Proteine fehlt noch.

---

1) Siehe die Hydrolysenprodukte in der Tabelle nach den Untersuchungen von Johns, Finks und Gersdorff, Journ. Biol. Chem. **37**. 149 (1919); Johns und Jones, ebd. **44**. 283, 291 (1920). Ein ähnliches Globulin wie die Kokosnuß enthält auch die Nuß der Cohunepalme (Attalea Cohune); siehe Johns und Gersdorff, Journ. Biol. Chem. **45**. 57 (1920).

Prolamine, auch Gliadine genannt. Sie bilden die Hauptmenge der Proteine der Zerealiensamen. Sie haben kein Analogon unter den Eiweißstoffen des Tierreichs. Einzelne derselben gehören zu den am besten bekannten Proteinen überhaupt. Trotz ihrer Armut an basischen Aminosäuren enthalten sie viel Stickstoff. Die Bezeichnung Gliadin stammt von Taddei (1820). Als Kleber oder Pflanzenleim wird jetzt nur noch die Gesamtheit der Zerealienproteine, speziell des Weizens, zusammengefaßt.

Gliadin. So bezeichnet man neuerdings das Prolamin aus Weizensamen, das wahrscheinlich eine einheitliche Substanz darstellt, während Ritthausen (1866) und später andere Forscher den in Alkohol löslichen Anteil der Klebersubstanz als zusammengesetzt ansahen, und zwar aus dem Gliadin, auch als Pflanzenleim bezeichnet, dem Glutenfibrin und Mucedin. Das Gliadin bildet ca. 4 % der Samentrockensubstanz und findet sich im stärkeführenden Teil des Nährgewebes. Koaguliert beim Erhitzen. Löslich fast in jedem Verhältnis in 70proz. Alkohol. Linksdrehend. Mit Säuren und Basen entstehen in Wasser meist lösliche Salze. In Neutralsalzen dagegen fast unlöslich. Unter den Hydrolyseprodukten fehlt Glykokoll und Lysin. Letzteres soll nach den neueren Angaben doch spurenweise vorhanden sein.[1]

Prolamin aus Roggen. Es ist nach Osborne dem Weizengliadin sehr ähnlich, mit diesem aber nicht identisch. Gróh und Friedl[2] haben nach colloidchemischen Methoden aus Roggenmehl kein dem Gliadin des Weizens entsprechendes Protein nachzuweisen vermocht. Das Roggenprolamin enthält Glykokoll, es ist schwefelreicher als Gliadin, dreht stärker nach links (Osborne).

Prolamin aus Hafer bildet ca. 1,25 % des Samens. Es ist noch nicht näher studiert. Die erhaltenen Präparate waren schwefelreich (1,76—2,26 %), dagegen stickstoffärmer wie die obigen Prolamine.

Hordein ist wahrscheinlich ein einheitliches Prolamin, bildet ca. 3—4 % der Gerstensamen (Hordeum sativum). In Wasser wenig löslich, leicht dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien. Bei der Neutralisation dieser Lösungen fällt es aus, behält aber seine Löslichkeit in verdünntem Alkohol. Es bildet ca. $^1/_3$ der Eiweißstoffe der Gerste. Es ist linksdrehend. Das „Bynin“ des Malzes ist nichts anderes als der bei der Keimung der Gerste unverändert gebliebene Teil des Hordeins.[3]

Zein bildet ca. 5 % der Samen von Zea Mays. Es ist ausgezeichnet durch seine Löslichkeit, selbst in 90—92proz. Alkohol. Die alkoholische Lösung ist aber veränderlich; sie scheidet beim Stehen ein gallertartiges,

1) Osborne u. Leavenworth, Journ. of biol. Chemistry **14**. 481 (1913).
2) Gróh u. Friedl, Biochem. Zeitschr. **66**. 154 (1914).
3) H. Lüers, ebd. **96**. 117 (1919).

in Alkohol unlösliches Umwandlungsprodukt aus. In Wasser und absolutem Alkohol ist es unlöslich, löslich in verdünntem Alkali. Das in der Hitze koagulierte Protein löst sich nicht mehr in Alkohol. Zein enthält wie Hordein weder Glykokoll noch Lysin, außerdem aber auch kein Tryptophan.

Sehr ähnlich dem Zein ist das Kafirin[1] aus Kafir (Andropogon Sorghum), doch soll es ca. 1 % Lysin enthalten, auch Tryptophan. Auch für Hordein wurde neuerdings ca. 1 % Lysin angegeben (s. S. 473).

Gluteline. Obwohl diese Proteine oder nahe Verwandte derselben sehr verbreitet sind, ist ihr Studium doch noch ein sehr unvollkommenes geblieben, und zwar hauptsächlich infolge der Schwierigkeit der Gewinnung in hinreichend reinem Zustand. Näher bekannt ist einzig das Glutenin des Weizens.

Glutenin (Osborne u. Voorhees 1894) ist identisch mit Ritthausens Glutencasein, Liebigs Pflanzenfibrin und Taddeis Zymom. Es kommt in etwa gleicher Menge neben Gliadin im Gluten oder Kleber des Weizenmehls vor. Es ist der im verdünnten Alkohol unlösliche Teil desselben. Auch in Wasser und in Salzlösungen löst es sich nicht, dagegen in verdünnten Ätzalkalien und verdünnten Säuren. Es hat nahezu die gleiche Elementarzusammensetzung wie Gliadin; die Aminosäuren sind aber in wesentlich anderem Verhältnis vorhanden und von den bekannten Bausteinen fehlt keiner; es enthält also auch Glykokoll und Lysin.

Von Osborne und Clapp (1908) ist auch ein Glutelin aus Mais analysiert worden. Es enthielt ebenfalls alle Aminosäuren; in den Löslichkeitsverhältnissen ähnelte es dem vorigen. Es ist aber fraglich, ob es sich um einen einheitlichen Körper gehandelt hat.

Eiweißstoffe der Bakterien und Pilze.

Wie wenig zufriedenstellend unsere bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiete sind, ersieht man am besten aus der Tatsache, daß selbst über die Natur der Hefenproteine noch wenig Klarheit herrscht, obwohl die Hefe in dieser Hinsicht öfter und ausführlicher untersucht wurde als alle anderen niederen Pflanzen, da sie doch sehr leicht in beliebigen Mengen zugänglich ist und speziell dem Hefeeiweiß von seiten der Industrie in den letzten Jahren das weitgehendste Interesse entgegengebracht wurde.

Die Schwierigkeiten in der Untersuchung der Pilzproteine beruhen auf verschiedenen Ursachen. In den älteren Arbeiten war meist eine

1) Jones u. Johns, Journ. Biol. Chem. **36**. 323 (1918). — Johns u. Brewster, ebd. **28**. 59 (1916).

völlige Sonderung vom stickstoff- oder eiweißhaltigen Substrat nicht durchgeführt und diese Untersuchungen daher als Grundlage für spätere Forscher unbrauchbar. Dann erwies sich immer wieder, daß die Zusammensetzung der Pilzmasse in hohem Grade von den Ernährungsbedingungen, speziell auch von der Zusammensetzung des Substrates abhängig sei. Ferner spielen bei diesen niedersten Pflanzen auch die Proteide eine wichtige Rolle, eine viel ausschlaggebendere als bei den Samen der Phanerogamen, an welchen die Methodik der Isolierung der pflanzlichen Proteine studiert wurde. Ein niederer N-Gehalt der Präparate aus Pilzen und Bakterien konnte somit verschiedene Gründe haben; es konnte sich dabei um Baustoffe handeln, die gar nicht zum Eiweiß gehörten, es konnte sich aber auch um Beimengungen handeln von Proteiden mit stickstoffarmen oder stickstofffreien „prosthetischen" Gruppen. Daß die Nucleine und auch die Mucine hier das Bild der sogenannten einfachen Proteine merklich trüben, dürfte außer Zweifel stehen.

Was von den Proteinen im allgemeinen gilt, ist auch hier zutreffend. Alle Differenzen der Zusammensetzung und der Eigenschaften nehmen in dem Maße ab, als die genuinen Eiweißstoffe abgebaut erscheinen. Auch in den Proteinen der niederen Pflanzen findet man die gleichen Aminosäuren; sie enthalten keinen speziellen Baustein, soweit bisher ermittelt, andererseits scheint auch keine Aminosäure gänzlich zu fehlen. Andere quantitative Verhältnisse in bezug auf die einzelnen Aminosäuren besagen nicht allzuviel, da die Differenzen auch innerhalb der verschiedenen Eiweißstoffe der Phanerogamen, oft sogar bei der gleichen Pflanze sehr wesentliche sein können. Immerhin ist recht auffallend, daß eine ganze Reihe, aber nicht alle Pilzproteine cystin- und überhaupt schwefelfrei gefunden wurden. Auffallend ist ferner, daß bei der Hydrolyse verhältnismäßig wenig Ammoniak aufzutreten pflegt, ein Hinweis auf das gegenüber den Phanerogamen-Proteinen bemerkenswerte Zurücktreten der Dicarbonsäuren. Dagegen sind die basischen Diaminosäuren anscheinend regelmäßig vorhanden und etwa in dem Verhältnis wie man sie durchschnittlich bei den Eiweißstoffen der Samen antrifft. Auch das Tryptophan ist bei näherer Prüfung konstatiert worden. Über die Aminosäurenausbeute aus Tuberkel- und Steinpilzeiweiß siehe die Tabelle S. 470.

Hefe. Die Trockensubstanz der Hefe hat je nach den Ernährungsbedingungen, Sauerstoffzufuhr, Temperatur usw. einen N-Gehalt von 5—12 %, entsprechend ca. 32—75 % Protein. Es besteht nach Wroblewski (1898) aus Albuminen, Globulinen, Mucinen, Nucleoalbuminen, Peptonen und Proteosen. Letztere dürften mit den Aminosäuren ca. 10 % der Stickstoffsubstanz ausmachen; der Rest von 90 % verteilt sich auf ca. 64 % verdauliches Eiweiß, während das übrige auf Nucleine und andere Stickstoffverbindungen fällt.

Von den Aminosäuren sind allmählich fast alle qualitativ nachgewiesen worden. Nach Pringsheim (1913) sollten Glykokoll und Alanin fehlen, Meisenheimer[1] gibt dagegen beide an, Alanin sogar in ungewöhnlich hohem Maße. Er findet, daß sowohl bei untergäriger wie obergäriger Hefe vom Stickstoff des Hydrolysats entfallen: auf Ammoniak 8 %, Nucleinbasen 12 %, Aminosäuren 60 %, Diaminosäuren 20 %, davon die Hälfte auf Lysin, die andere auf Arginin + Histidin. Der Stickstoff der Aminosäuren verteilt sich: 0,5 % Glykokoll, 10—15 % Alanin, 10—15 % Valin, 5—10 % Leucin, 2 % Prolin, 4,5 % Oxyprolin, 8 % Phenylalanin, 3,5 % Asparaginsäure, 6 % Glutaminsäure, 2 % Tyrosin, 2 % Cystin und andere Schwefelverbindungen, 0,5 % Tryptophan, außerdem je 0,5 % Cholin und Glukosamin.

Näher beschrieben wurden in neuerer Zeit zwei besondere Proteine, die P. Thomas[2] sowohl in Hefepreßsäften wie in nach v. Lebedews Methode gewonnenen Macerationssäften fand. Sie wurden Cerevisin und Zymocasein genannt; ihre Menge verhält sich wie 3 : 1. Das Cerevisin ist ein Albumin, löslich in Wasser, enthält 16,3 % N, 0,9 % S und Spuren von P, die offenbar nur Verunreinigungen angehören. Es ist außerordentlich reich an Lysin, enthält auch nicht weniger als 2,28 % des sonst zurücktretenden und wichtigen Tryptophan. Es würde sich also sehr gut eignen zur Ergänzung der lysin- und tryptophanarmen Getreideproteine. Das Zymocasein enthält 1,5 % Tryptophan. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, enthält 16,5 % N und 1,8 % P. Es gerinnt ähnlich wie Casein durch Labenzym. Auch die N-Verteilung insbesondere die Menge der Hexonbasen ist jener des Milchcaseins ähnlich.

Das von E. Vahlen[3] beschriebene Metabolin soll ein Albuminoid mit 9,7 % N sein, das die Gärung beeinflußt.

Bakterienproteine. Von älteren Untersuchungen ist nur bemerkenswert, daß sie bereits den hohen Proteingehalt feststellten, der den der Hefe noch übertrifft. Nencki und Schaffer (1879) erkannten bereits ihr Protein aus Fäulnisbakterien als schwefelfrei. Für Acetobakter chroococcum gaben Omeliansky und Sieber (1913) ebenfalls Schwefelfreiheit, daneben hohen Lysingehalt an.

Anfänge einer systematischen Hydrolyse von Bakterieneiweiß brachten erst die Arbeiten von Tamura[4], der das Eiweiß von Tuberkelbacillen, von Mykobakter lactic., Diphtheriebacillen und von Wasserbacillen hydro-

1) J. Meisenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chem. **104**. 229 (1919). — **114**. 205 (1921).

2) P. Thomas u. S. Kolodziejska, Compt. rend. de l'Acad. **157**. 243 (1913). — P. Thomas, Annal. Inst. Pasteur **35**. 41 (1921).

3) E. Vahlen, Zeitschr. f. physiol. Chem. **106**. 133 (1919).

4) S. Tamura, Zeitschr. f. physiol. Chem. **87**. 85—**88**. 190 (1913). — **89**. 289. 304. — **90**. 286 (1914).

lysierte und im allgemeinen frühere Ergebnisse bestätigen und ergänzen konnte. Cystin wurde niemals gefunden, bei einem Gesamtstickstoffgehalt von 9 % (Tuberkelbacillen) bis 13 % (Diphtheriebacillen) meist viel Phenylalanin, die basischen Verbindungen sind alle vorhanden, Glykokoll und Alanin scheinen zu fehlen.

Eiweißstoffe höherer Pilze. Der Eiweißgehalt wird meist sehr überschätzt. Er ist in der Regel weit geringer als bei Sproß- und Spaltpilzen. Von der gesamten Stickstoffsubstanz ist ein sehr beträchtlicher Teil „unverdaulich", d. h. gehört Proteiden, Chitin usw. an. Die Schimmelpilze sind vorzüglich studiert hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber den verschiedenen Substraten. Von ihrem eigenen Protein ist dagegen wenig bekannt. Aus einer Untersuchung von P. Thomas u. R. C. Moran[1] könnte man schließen, daß dieses demjenigen der Hefe im wesentlichen entspricht, denn sie erhielten auch aus Aspergillus niger zwei Eiweißstoffe, die dem Cerevisin und dem Zymocasein glichen. Am gleichen Pilz konnten Abderhalden und Rona[2] es wenigstens wahrscheinlich machen, daß er sein Eiweiß unabhängig von der Stickstoffquelle stets in gleicher Weise aufbaue.

Über die Eiweißarten der genießbaren Pilze ist so gut wie nichts bekannt. Die Extraktion des Proteins mit Kochsalz gelingt kaum. Über die Zusammensetzung des Eiweißes von Boletus edulis s. Tabelle.

Komplizierter zusammengesetzte Verbindungen.

Cerebroside und Nucleinsäuren.

In den Proteinen haben wir Verbindungen kennen gelernt, die infolge der vielen Komponenten, aus denen sie sich aufbauen, ein sehr kompliziertes Molekül bilden. Das Molekularbild wird aber durch den Umstand vereinfacht, daß diese Komponenten im Grunde einem und demselben Typus angehören, dem der Aminosäure, und ihre Verkettung, soviel man weiß, auch in einer gleichartigen Form geschieht, indem eben Amin und Säure benachbarter Komponenten sich verkuppeln. Wir haben deshalb die Eiweißstoffe mit zu den esterartigen Verbindungen gerechnet.

Die beiden Klassen biogener Verbindungen, die nun zunächst besprochen werden sollen, stehen hinsichtlich ihres Molekulargewichts und der Zahl der Komponenten, die sich am Aufbau beteiligen, hinter den Eiweißstoffen zurück. Sie bringen nur hinsichtlich der Art der Verkettung dieser Komponenten eine weitere Komplikation, insofern es hier sowohl Sauerstoff- wie Stickstoffatome sind, die die Brücke bilden.

---

1) P. Thomas u. R. C. Moran, Compt. rend. de l'Acad. **159**. 125 (1914).
2) Abderhalden u. Rona, Zeitschr. f. physiol. Chem. **46**. 179 (1905).

Cerebroside wie Nucleinsäuren sind hauptsächlich aus dem Tierreich bekannt. Über erstere insbesondere liegen von pflanzenchemischen Erfahrungen erst ganz dürftige Anfänge vor. Beide Gruppen gelten aber als wesentliche Anteile der lebenden Substanz oder des „Protoplasmas" und dürften daher, wenn auch quantitativ meist ganz zurücktretend, doch auch im Leben der Pflanzenzelle ihre bestimmte Rolle haben.

Die Cerebroside sind für uns auch aus systematischen Gründen von Interesse, weil wir in ihnen, wenigstens in ihren aus dem Tierreich bekannten und am besten studierten Vertretern, biogene Verbindungen vor uns haben, die gleichzeitig Säureamide und Glukoside darstellen, indem ein lipoider Aminoalkohol einmal mit einer Fettsäure amidartig, das andere Mal mit einem Kohlenhydrat glukosidisch verbunden ist. In den Nucleinsäuren vom Typus der Hefenucleinsäure ist es das Kohlenhydrat, das einerseits mit Purinbasen glukosidisch, andererseits mit Phosphorsäure esterartig verknüpft ist. Die echten Nucleinsäuren sind höhermolekulare Verbindungen, in welchen solche Komplexe von Phosphorsäure, Zucker und Base wiederholt, in einer noch nicht ganz klargestellten Art mit einander verbunden, auftreten.

Cerebroside.

Wie schon der Name besagt, sind es Verbindungen, die man zuerst aus dem Gehirn gewann.[1] Sie treten aber auch in anderen nervösen Geweben auf, ferner überall dort, wo man das sogenannte Protagon (s. S. 434) nachgewiesen hatte. Ihr Vorkommen im Pflanzenreich wurde zuerst von Bamberger und Landsiedl[2] angegeben, die aus Lycoperdon bovista eine Verbindung erhielten, die in Wasser und Alkalien unlöslich war, 1,5 % N enthielt, keinen S und P, mit Säuren gekocht eine reduzierende Substanz lieferte. Ähnliche Substanzen, die ebenfalls als Cerebroside angesprochen wurden, fand Zellner[3] in Amanita muscaria und in Hypholoma fasciculare. Die Verbindung aus dem Fliegenpilz gab 2,3 % N. Sie sinterte bei 127°, schmolz bei 133°.

Aus höheren Pflanzen gewann der Verfasser eine Verbindung, die als Cerebrosid betrachtet werden mußte. Die in sehr geringer Ausbeute erhaltene Verbindung stammte aus Reissamen.[4] Sie war stickstoffhaltig, gab bei der Hydrolyse Fettsäuren und reduzierende Substanz, stimmte auch in den physikalischen Eigenschaften und nach der Darstellung mit Cerebrosiden überein. Weiter konnte es der Verfasser zum mindesten

1) Der Name stammt von Thudichum, dessen Werk: Die chemische Konstitution des Gehirns der Menschen und der Tiere, 1901, zur Grundlage der späteren Cerebrosidforschung wurde.

2) Bamberger u. Landsiedl, Monatsh. f. Chem. **26**. 1109 (1905).

3) Zellner, ebd. **32**. 133. 1057 (1911).

4) G. Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. **86**. 413 (1913).

sehr wahrscheinlich machen, daß die scheinbare Kompliziertheit der pflanzlichen „Phosphatide“ auf das Vorhandensein von Cerebrosiden und Cerebrosidresten in den Präparaten zurückzuführen ist (siehe auch S. 436).

In den letzten Jahren hat der Streit um die Natur der vielen besonders aus dem Hirn gewonnenen und eigens benannten Verbindungen in der Hauptsache seine Klärung erfahren. Es handelt sich fast überall um Verbindungen des gleichen Typus, die aus einer hochmolekularen Fettsäure, Sphingosin und Galaktose aufgebaut sind. Einzig das Sphingomyelin[1] dürfte eine wesentlich andere Zusammensetzung haben.

Die Cerebroside Cerebron, Cerebrin, Pseudocerebrin und Phrenosin sind im wesentlichen identisch.[2] Sie sind in erster Linie charakterisiert durch die Cerebronsäure (s. S. 126). Das Kerasin enthält an ihrer Stelle die Lignocerinsäure (Kerasinsäure). Thierfelder fand auch ein „zuckerfreies Cerebrosid“, eine Verbindung, die sich durch den Mangel an Galaktose als partielles Abbauprodukt der Cerebroside kennzeichnet (s. auch S. 459) und erkennen läßt, daß die Galaktose im Moleküle der Cerebroside endständig ist.

Cerebron, $C_{48}H_{93}NO_9$, kristallisiert; weiße, in Wasser nicht quellende Substanz. Rechtsdrehend. F. 212°. Von seiner Konstitution gibt Thierfelder[3] folgendes Bild: Säure und Sphingosin sind säureamidartig verbunden, denn sowohl die Cerebroside wie das zuckerfreie Molekül haben weder sauren noch basischen Charakter, auch geben sie mit Salpetersäure keinen Stickstoff. Die Hydroxylgruppe der Oxysäure Cerebronsäure ist frei, dem Kerasin fehlt diese Gruppe. Die beiden Hydroxyle des Sphingosins sind gebunden. Eines ist mit der Aldehydgruppe der Galaktose zu einem Glukosid vereinigt (eine solche Verbindung von Galaktose und Sphingosin nannte Thudichum Psychosin), das zweite ist mit einem Hydroxyl der Galaktose in Verbindung getreten. Die Galaktose selbst kann nur in offener Kette vorliegen.

Die Hydrolyse des Cerebrons vollzieht sich nach folgender Gleichung:

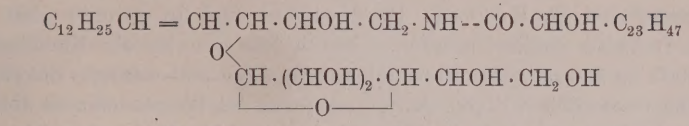
$$\underset{\text{Cerebron}}{C_{48}H_{93}NO_9} + 2\,H_2O = \underset{\text{Cerebronsäure}}{C_{25}H_{50}O_3} + \underset{\text{Sphingosin}}{C_{17}H_{35}NO_2} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6}$$

1) Nach P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. **24**. 69 (1916), gibt das Sphingomyelin, das aus verschiedenen tierischen Organen gewonnen wurde, bei der Hydrolyse Lignocerinsäure, Phosphorsäure (4 %), Cholin und Sphingosin.

2) Sie sind stereoisomer. Das Phrenosin ist optisch inaktiv, da es eine optisch inaktive Cerebronsäure aufweist [Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chem. **91**. 107 (1914)]. Die Nomenklatur scheint noch nicht einheitlich geregelt. Die Cerebronsäure-Cerebroside werden auch als d- und d, l-Cerebrin bezeichnet. Thierfelders Phrenosin war amorph.

3) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chem. **89**. 236. 248 (1914).

Konstitutionsbild des Cerebrons[1]:



Kerasin, $C_{47}H_{91}NO_8$, linksdrehend, hat die analoge Konstitution.

Nucleinsäuren.

Literatur: W. Jones, Nucleic acids, their chemical properties and physiological conduct. 1920.

Die Nucleinsäuren sind die charakteristischen, vorstehenden (prosthetischen, Kossel 1891) Gruppen der Nucleine und Nucleoproteide. Die Nucleoproteide sind sehr kompliziert zusammengesetzte, vornehmlich in der Zellkernsubstanz (nucleus) vorherrschende Stoffe, die in der Hauptsache aus Eiweiß bestehen, das durch hydrolytische Vorgänge in zwei Stufen von der Nucleinsäure abgetrennt werden kann. Das Zwischenglied bilden die Nucleine. Wahrscheinlich kommen alle diese Verbindungen natürlich nebeneinander vor. Die Nucleinsäuren selbst sind wieder einfach oder komplizierter gebaut, je nachdem ob sich in ihrem Molekül die charakteristische Kombination von Phosphorsäure, Zucker und Base nur einmal oder wiederholt vorfindet. Da nun die neuere Forschung erwiesen hat, daß solche einfachen und komplizierteren Nucleinsäuren nebeneinander auftreten können, vielleicht auch miteinander verbunden, ferner auch deren partielle und völlige Abbauprodukte auftreten können, zum Teil auch bereits nachgewiesen sind, so haben wir hier ganz ähnliche Verhältnisse, wie wir sie schon auf anderen Gebieten zusammengesetzter Verbindungen getroffen haben. Auch hier ist eine nähere Kenntnis erst möglich geworden, als die Natur der heterogenen Bausteine ermittelt wurde. Sodann konnte erst die Reinheit der untersuchten Präparate kontrolliert werden und die sich nun noch ergebenden zahlreichen Unklarheiten und Widersprüche der einzelnen Forscher verschwanden in dem Maße, als man erkannte, daß es sich um wenige Typen gleichartiger Verbindungen handle, die aber je nach dem Ausgangsmaterial und der Art seiner Verarbeitung in mehr oder weniger einheitlicher, mehr oder weniger abgebauter Form vorliegen.

Auf diese Verbindungen wurde man besonders durch die Arbeiten F. Mischers (1874) über das Lachssperma aufmerksam. Sein „Nuclein“ erhielt später, als Altmann (1889) solche Verbindungen reiner darstellte und ihre saure Natur erkannte, den Namen Nucleinsäure.[2] Die Nuclein-

1) In der von O. Rosenheim, Biochem. Journ. **10**. 142 (1916) gegebenen Form.

2) Alle phosphorhaltigen Eiweißstoffe brachte man mit der Bezeichnung Nuclein oder Nucleo- in Beziehung. Die Caseine nannte man Nucleoalbumine und deren phosphorhaltige Derivate Pseudo- und Paranucleine.

säuren wurden zunächst nur aus tierischen Organen gewonnen. Sie sind besonders von A. Kossel, H. Steudel und in neuerer Zeit von P. A. Levene studiert worden. Durch letzteren ist die Nucleinsäure der Hefe zu der am genauesten untersuchten gemacht worden. Sie stimmt in allen wesentlichen Eigenschaften mit jener des Weizenembryos überein. Es sind bisher nur diese beiden Nucleinsäuren des Pflanzenreichs untersucht worden, wahrscheinlich sind aber auch die Nucleinsäuren anderer Pflanzen bzw. Pflanzenorgane nicht wesentlich verschieden. Sie entsprechen der Formel $C_{38}H_{49}N_{15}O_{29}P_4$ und lassen sich hydrolysieren zu je 4 Molekülen Phosphorsäure und d-Ribose, sowie den 4 Basen Guanin, Adenin, Cytosin und Uracil.

Sehr wahrscheinlich ist es, daß neben Nucleinsäuren von diesem Typus auch solche in den Pflanzen vorkommen, welche den tierischen Nucleinsäuren entsprechen, deren am besten untersuchter Repräsentant jene der Thymusdrüse darstellt. Sie sind noch weniger gut erforscht. Als Hydrolysenprodukt erscheint hier auch das Thymin; dann enthalten sie eine andere Kohlenhydratkomponente, wahrscheinlich ist auch die Anordnung der Komponenten eine andere.

Hinsichtlich des feineren Baus der Nucleinsäuren vom Typus der Hefenucleinsäure ist zu sagen, daß sie aus je 4 gleichartigen Teilen sich aufbauen, die als einfache Nucleinsäuren oder nach Levene als Mononucleotide zu bezeichnen sind. Die Art, wie diese Mononucleotide vereinigt sind, ist noch strittig. Im Pflanzenreich sind solche Mononucleotide noch nicht beobachtet worden, wohl aber im Tierreich. Hierher gehört die von Liebig (1847) entdeckte Inosinsäure des Muskels und die von J. Bang (1898) zuerst gewonnene Guanylsäure aus der Pankreasdrüse. Die Guanylsäure ist der Phosphorsäureester des Vernins und ist als Produkt des intermediären Stoffwechsels wohl auch ein in freier Form auftretender Pflanzenstoff. Die Inosinsäure dagegen ist als Ester des Hypoxanthosins ein sekundäres Umwandlungsprodukt, da sowohl Hypoxanthin wie Xanthin entgegen früheren Annahmen sich nicht am Aufbau der natürlichen[1] Nucleinsäuren beteiligen und im Stoffwechsel erst aus dem Adenin und dem Guanin entstehen.

Die Nucleinsäuren bilden nicht kristallisierende, in kaltem Wasser nicht lösliche, aber quellbare weiße Substanzen, die auch in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, sich aber in Alkalien, auch Ammoniak lösen, durch Säuren aber wieder gefällt werden. Sie haben ausgesprochen saure Eigenschaften, werden durch Schwermetallsalze, meist auch durch Erdalkalien, durch Alkaloide gefällt und fällen selbst Eiweißstoffe. Diese Fällungen entsprechen den Nucleinen. Man hat vielfach die Frage aufgeworfen, ob die Nucleinsäuren tatsächlich an Eiweiß gebunden auftreten.

1) Über künstliche Nucleotide s. E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**. 3193 (1914).

Für die pflanzliche Nucleinsäure ist behauptet worden (Osborne 1902), daß sie nur in freier Form vorkomme.[1] Die nucleinsäurehaltigen Proteine (Nucleoproteide, Nucleine) sollten danach nichts anderes als bei der Isolierung entstandene Kunstprodukte sein. Vielleicht liegt die Sache ähnlich wie bei den meisten zusammengesetzten Verbindungen, daß nämlich neben den höchstmolekularen, kompliziertesten Verbindungen auch deren mehr oder weniger weit abgebauten Abkömmlinge frei vorkommen.

Mononucleotide. Guanylsäure, Verninphosphorsäure, $C_{10}H_{14}N_5O_8P + 2H_2O$. Lange Nadeln vom Aussehen des Vernins. F. 180°. Schwach linksdrehend.[2]

Adenosinphosphorsäure, $C_{10}H_{14}N_5O_7P + H_2O$, lange farblose, durchsichtige Nadeln, wenig löslich in Wasser. F. 195°. Linksdrehend.[3]

Cytidinphosphorsäure, $C_9H_{14}N_3O_8P$, längliche Tafeln. F. 230 bis 233° (Levene l. c.). Monoklin-sphenoidische Kristalle, leicht löslich in heißem Wasser (Thannhauser und Dorfmüller 1918). Rechtsdrehend.

Uridinphosphorsäure, $C_9H_{13}N_2O_9P$, lange Prismen mit zugespitzten Enden. F. 199°. Schwach rechtsdrehend. (Levene l. c.)

Inosinsäure (Hypoxanthosinsäure) und Xanthosinsäure sind Desamidierungsprodukte von Adenosin- und Verninphosphorsäure und als solche sekundäre Umwandlungsprodukte der Polynucleotide. Daß die Inosinsäure eine einfach gebaute Nucleinsäure ist, erkannten gleichzeitig C. Neuberg und B. Brahm, sowie Fr. Bauer (1907).

Die Isolierung der Ribosephosphorsäure läßt keinen Zweifel, daß die Nucleinsäuren im Gegensatz zu den Cerebrosiden die folgende Anordnung der Komponenten aufweisen:

Nucleinsäuren: Säure (Phosphorsäure) — Zucker — Base.

Cerebroside: Säure (Fettsäure) — Base — Zucker.

Völlig hypothesenfrei läßt sich die Konstitution der Guanylsäure (Verninphosphorsäure, siehe auch S. 390) nur so formulieren:

$$(OH)_2 \cdot PO \cdot C_5H_8O_4 \cdot C_5H_4N_5O.$$

Di- und Trinucleotide. Wiederholt sind in den letzten Jahren als Produkte der partiellen Hydrolyse von Polynucleotiden, das heißt von zusammengesetzten oder „echten" Nucleinsäuren, Verbindungen beschrieben worden, die Di- oder Trinucleotide sein sollten. Solche Verbindungen sind auch von Levene, sowohl aus der Hefenucleinsäure, wie aus der Thymonucleinsäure gewonnen worden, doch nimmt dieser Autor neuerdings an, daß es bisher in keinem Falle gelungen sei, Spal-

1) Dafür spricht auch ihre Gewinnung nach G. Clarke und S. B. Schryver, Biochem. Journ. **11**. 319 (1917).

2) P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. **41**. 483 (1920).

3) Levene l. c. — W. Jones und R. P. Kennedy, Journ. Pharm. and Exp. Ther. **13**. 45 (1919). — S. J. Thannhauser, Zeitschr. f. physiol. Chem. **107**. 157 (1919).

tungsprodukte höherer Ordnung als Mononucleotide sicherzustellen. Die Verbindungen, wie Guanincytosindinucleotid, Adeninuracildinucleotid, Guanosin-Adenosinphosphorsäure ließen sich immer als Gemische erkennen.[1]

Thannhauser und Dorfmüller[2] gewannen aus Hefenucleinsäure durch Aufspaltung mittels Duodenalsaft oder mittels Ammoniak neben Uridinphosphorsäure die Triphosphonucleinsäure, ein Trinucleotid aus Vernin-, Adenosin- und Cytidinphosphorsäure der Formel: $C_{29}H_{38}N_{13}O_{21}P_3$. Nach Thannhauser[3] soll die Hefenucleinsäure aus 2 Mol. dieser Triphosphonucleinsäure und einem Mol. Uridinphosphorsäure aufgebaut sein, bzw. aus dem Tri- und dem Tetranucleotid. Levene[4] konnte indessen das Trinucleotid nicht erhalten. H. Steudel und E. Peiser[5] suchten die Unstimmigkeiten zwischen den neueren Befunden und den Angaben von Kowalewski (1910) dadurch zu erklären, daß Präparate von Hefenucleinsäure ungleicher Zusammensetzung untersucht wurden. Sie finden eine Unterstützung ihrer Ansicht im Nachweis von freier Uridinphosphorsäure und Guanylsäure in käuflichem nucleinsaurem Natrium.

Tetranucleotide, echte Nucleinsäuren.

Hefenucleinsäure, $C_{38}H_{49}N_{15}O_{29}P_4$. Die Hydrolyse zu Monocleotiden erfolgt nach Levene durch Erhitzen mit 2 proz. Schwefelsäure bei 125°. Mit Ammoniak bei 170—175° erhält man Phosphorsäure und Nucleoside. Die Abspaltung des Nucleosids Vernin gelingt auch mit dem Pressaft des Pilzes Cortinellus edodes (Tsuji 1913). Die vollständige Hydrolyse kann durch gewisse Enzympräparate erfolgen, wie Hefenenzyme oder durch Kochen mit stärkeren Säuren.

Bezüglich der Verknüpfung der einzelnen Mononucleotide hat W. Jones[6] die Anschauung vertreten, daß diese durch die Ribose erfolge. Man hätte dann ätherartige Bindungen einer Tetraribose, die den Kern des Moleküls bilden würden. Diese Ansicht wird aber von Levene[7]

---

1) W. Jones u. Richards, Journ. Biol. Chem. **17**. 71 (1914). — **20**. 25 (1915). — Jones u. Read, ebd. **29**. 111, 123. — **31**. 39 (1917). — Thannhauser u. Dorfmüller, Zeitschr. f. physiol. Chem. **91**. 329 (1914). — **95**. 259 (1915). — **107**. 157 (1919). — P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. **33**. 229, 531 (1918).

2) Thannhauser u. Dorfmüller, Zeitschr. f. physiol. Chem. **100**. 121 (1917). — **104**. 65 (1919). — Ber. d. d. chem. Ges. **51**. 467 (1918).

3) Thannhauser u. Sachs, Zeitschr. f. physiol. Chem. **109**. 177 (1920). — **112**. 187 (1921).

4) P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. **43**. 379 (1920).

5) H. Steudel u. E. Peiser, Zeitschr. f. physiol. Chem. **108**. 142 (1919). — **114**. 201 (1921).

6) W. Jones u. Read, Journ. Biol. Chem. **31**. 337 (1917). — W. Jones, Amer. Journ. Physiol. **52**. 193, 203 (1920).

7) P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. **31**. 591 (1917). — **48**. 119 (1921).

bekämpft. Die Verknüpfung erfolgt viel wahrscheinlicher unter Vermittlung der Phosphorsäure und hat Esternatur. Nach Levene kann man die Struktur der Hefenucleinsäure nur so hypothesenfrei darstellen:

$$-3\,H_2O \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \cdot PO \cdot C_5H_8O_4 \cdot C_5H_4N_5O \\ (OH)_2 \cdot PO \cdot C_5H_8O_4 \cdot C_4H_4N_3O \\ (OH)_2 \cdot PO \cdot C_5H_8O_4 \cdot C_4H_3N_2O_2 \\ (OH)_2 \cdot PO \cdot C_5H_8O_4 \cdot C_5H_4N_5 \\ \qquad\qquad \text{Ribose} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Verninphosphorsäure} \\ \text{Cytidinphosphorsäure} \\ \text{Uridinphosphorsäure} \\ \text{Adenosinphosphorsäure} \end{array} \right.$$

Triticonucleinsäure, isomer und vielleicht identisch mit der Hefenucleinsäure. Liefert die gleichen Produkte der partiellen und Totalhydrolyse.[1]

Sogenannte tierische Nucleinsäure. Thymonucleinsäure. Das Auftreten einfacher Nucleinsäuren im Tierkörper wie Guanyl- und Inosinsäure, die Riboside sind, deutet darauf hin, daß auch „echte" Nucleinsäuren vom Typus der Hefenucleinsäure, also Tetranucleotide mit Ribose-Nucleosiden in tierischen Organen vorkommen. Die näher untersuchten Nucleinsäuren dieser Organe scheinen wie jene der Thymusdrüse aber nur Hexosen-Nucleoside zu enthalten. Nach Levene[2] stimmen die Analysen der Lebernucleinsäure schlecht, die der Milz und des Pankreas besser auf die Formel eines Hexosetetranucleotids. Neuerdings haben H. Steudel[3], Feulgen[4] und Hammarsten[5] übereinstimmend angegeben, daß im Pankreas eine echte Nucleinsäure mit Guanylsäure verbunden sei. Feulgen spricht von einem Pentanucleotid, Hammarsten von einer „gekoppelten" Nucleinsäure, die aus einem Tetranucleotid und zwei Guanylsäureresten bestehe.

Das Tetranucleotid vom Typus der Thymonucleinsäure ist aufgebaut aus: Phosphorsäure, einer noch nicht identifizierten Hexose und den vier Basen: Guanin, Adenin, Cytosin und Thymin. Feulgen[6] suchte nachzuweisen, daß das Kohlenhydrat dem von E. Fischer beschriebenen Glucal nahestehe.

Auch hier ist man über die Art der Verknüpfung der einzelnen Nucleotide, die Phosphorsäureester von Hexosiden sind, noch im Unklaren. Die Einheitlichkeit der von Levene (1912) beschriebenen Dinucleotide wird von Levene selbst bezweifelt. Thannhauser u. Otten-

1) Osborne u. Heyl, Americ. Journ. Physiol. **21**. 157 (1908). — Levene und La Forge, Ber. d. d. chem. Ges. **43**. 3164 (1910). — B. E. Read und Tottingham, Journ. Biol. Chem. **31**. 295 (1917).

2) P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. **48**. 177 (1921).

3) H. Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **114**. 255 (1921).

4) Feulgen, ebd. **108**. 147 (1919).

5) Hammarsten, ebd. **109**. 141 (1920).

6) Feulgen, ebd. **101**. 288, 296 (1918). — **104**. 1, 189 (1918).

stein[1] beschreiben neuerdings eine Cytosinhexosediphosphorsäure und Thyminhexosediphosphorsäure und entwickeln auf Grund dieser Befunde eine Strukturformel für die Thymusnucleinsäure bzw. ihrem Abbauprodukt der Thyminsäure.

Proteide.

(Zusammengesetzte Proteine.)

Nucleine und Nucleoproteide.

Diesen Verbindungen hat man die größte Bedeutung zugesprochen, einmal deshalb, weil man sie für die kompliziertest gebauten Stoffe der Organismen ansah und ihnen dementsprechend auch besondere Funktionen zutraute, dann auch, weil sie die einzigen sicheren Zellkernbaustoffe sind und daher als Träger der Erbmasse erschienen.

Die nachfolgende Übersicht zeigt, daß man es tatsächlich mit sehr kompliziert gebauten Verbindungen zu tun hat. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, daß man die Präparate meist eisenhaltig, oft sogar eisenreich gefunden hatte, ein Umstand, der dazu beitrug, auch in den Enzymen nucleoproteidartig gebaute Stoffe zu vermuten.

Nucleoproteid α
↓
Eiweiß I und Nucleoproteid β
↓
Eiweiß II und Nuclein
↓
Eiweiß III und Nucleinsäure (Polynucleotid)
↓
Dinucleotide (?)
↓
Mononucleotide
↓
Phosphorsäure, Nucleosid
↓
Nucleinbase, Zucker.

Die zumeist gewonnenen Nucleoproteide bezeichnet man auch als Nucleoproteid β, da gefunden wurde, daß bei Anwendung kalter Extraktionsmittel noch höhermolekulare Verbindungen (α) erhalten werden, die in der Wärme in die β-Verbindung und einen koagulierenden Eiweißstoff zerfallen. Die Nucleoproteide sind in Wasser lösliche, koagulierbare und aussalzbare Verbindungen mit einem Phosphorgehalt von 0,3—3 %. Die β-Verbindungen sind naturgemäß phosphorreicher, auch stärker sauer. Die Eigenschaften der nativen Verbindungen sind sehr ungenau bekannt, da eine Isolierung ohne Denaturierung kaum möglich ist. Die Präexistenz von Nucleoproteiden ist auch wiederholt in Frage

1) Thannhauser u. Ottenstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. **114**. 39 (1921).

gestellt worden, da die Nucleinsäuren Eiweiß fällen und die Verbindungen daher auch während der Isolierung entstanden sein können (s. oben).

In einigen Fällen ist es sogar sicher, daß es sich um salzartige Verbindungen der Nucleinsäuren mit basischen Proteinen handelt. So in reifen Spermien der Fische, bei welchen das nucleinsaure Protamin bis 90 % und mehr der Trockensubstanz ausmachen kann. Trotzdem ist es angezeigt, diese Verbindungen nicht kurzweg mit dem Chromatin zu identifizieren, noch weniger ihre Funktionen denen des Zellkerns gleichzusetzen. „Unsere Kenntnisse des Kerninhalts sind noch zu dürftig, um in die Geheimnisse der Kernfunktionen von diesem Gesichtspunkte aus einzudringen" (Abderhalden).

Die Nucleoproteide werden beim Behandeln mit Pepsinsalzsäure gespalten, und zwar in einen in Lösung gehenden und weiter zerlegten Eiweißanteil, während der die Nucleinsäure enthaltende Eiweißkomplex ausfällt. Er bildet das zuerst von Mischer (1871) auf diese Weise erhaltene Nuclein.

Auch durch gelinde Säurewirkung kann man zu den Nucleinen gelangen. Sie sind in Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Alkalien meist leicht lösliche, ziemlich starke Säuren. Sie enthalten meist über 5 % P (4—7 % P). Sie werden durch Alkali, besonders leicht durch Trypsin, manche aber auch schon durch Pepsinsalzsäure in Nucleinsäure und Eiweiß zerlegt. Durch kräftigere Hydrolysierungsmittel kann man von den Nucleoproteiden direkt zu den Nucleinsäuren oder deren Spaltungsprodukten gelangen.

Die pflanzlichen Nucleoproteide sind noch sehr wenig studiert worden. Klinkenberg (1882) beschrieb solche von Mohn- und Palmölkuchen, Tsuda (1909) von Sojabohnen- und Rapskuchen. Petit (1893) gewann sehr eisenreiche Nucleoproteide aus Hafer und Gerste, die kein Tyrosin enthalten haben sollen (negativer Ausfall der Millonschen Reaktion). Nach Wunschendorff enthalten die Samen von Trigonella foenum graec. durchschnittlich 27 % Eiweißstoffe, davon fallen mehr als die Hälfte (55 %) auf das Nucleoproteid. Es enthält 1,3 % S, 1,58 % P und 3,39 % organisch gebundenes Eisen (Hydrolyse s. S. 470). Sonst werden Nucleine oder Nucleoproteide, die man oft nicht auseinanderhält, in der pflanzenchemischen Literatur meist nur als nachgewiesen erwähnt. Bei Wehmer (1910) sind 18 Fundorte für Nuclein (Phanerogamen) genannt.

In Schimmelpilzen und Hefen wies Stutzer (1882) Nucleinsubstanzen nach. Das von A. Kossel (1879) aus Hefe gewonnene Nucleoproteid enthielt 16 % N, 0,38 % S und 3—4 % P. Es war in Alkalien löslich, durch Säuren fällbar. Beim Kochen mit Wasser wurde ein tyrosinhaltiger Eiweißkörper entfernt.

Als Volutin bezeichnete A. Meyer (1904) die Substanz der „Volutanskugeln", wie sie zuerst in Spirillum volutans nachgewiesen wurden. Das Volutin wurde für Bakterien, Hefen, Pilze und Algenzellen angegeben. Es wird als ein Nucleinkörper angesehen, soll dabei aber die Rolle eines Reservestoffes spielen, was offenbar nicht zu vereinigen ist.[1] Sonst sind Nucleoproteide bei Bakterien noch öfters beschrieben. Bezeichnend ist, daß man ihnen wohl ohne Berechtigung eine besondere Bedeutung für die Wirkung pathogener Bakterien zuschreibt. Die Tuberkulinsäure oder Tuberkulonucleinsäure gibt bei der Hydrolyse Purinbasen und gleicht wenigstens im Phosphorgehalt der Hefenucleinsäure. Als eigentlich wirksame Substanz derselben wurde das Tuberkulosin genannt, eine offenbar den Nucleinbasen entsprechende Verbindung, über deren Identität mit den bekannten Nucleinbasen nichts Sicheres bekannt ist. Sie ist ein Spaltprodukt der Tuberkulo-Thyminsäure, welche ihrerseits aus der Tuberkulinsäure entsteht.[2] Galeotti[3] bezeichnete das Nucleoproteid der Cholerabazillen als den Erzeuger der charakteristischen Cholerasymptome.

Das Tuberkulosamin soll ein protaminartiger Eiweißstoff sein, der in den Tuberkelbazillen an Nuclein gebunden sei.[2] Sein Vorkommen wurde von Tamura[4] nicht bestätigt. Ein weiteres Nucleoproteid aus Tuberkelbazillen, das Toxomucin[5], kann bereits der folgenden Proteidgruppe zugezählt werden.

Glucoproteide (Mucine).

Als Mucine bezeichnet man eine Gruppe von eiweißartigen Stoffen, die sich einmal durch ihre physikalischen Eigenschaften, dann durch ihren Gehalt an Kohlenhydrat von den übrigen Proteinen unterscheiden. Es sind schleimige Stoffe, die sich infolge dieser Beschaffenheit sehr schwer in reinem Zustand gewinnen lassen und daher auch nicht bezüglich der Art ihrer Bausteine sicher definieren lassen. Doch hat man keine Ursache anzunehmen, daß an ihrer Zusammensetzung andere Aminosäuren teilhaben als bei den anderen Proteinen. Als zuckerartige Komponente wurde bisher bei der Hydrolyse stets Glukosamin gefunden, doch ist es möglich, daß dieses einem besonderen Verbande angehört.[6]

1) M. A. v. Herwerden, Folia Microbiol. 1917. — Krömer, Landw. Jahrb. **52**. Erg. Bd. 1. 104 (1919).

2) W. Ruppel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **26**. 218 (1898).

3) Galeotti, Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitk. **67**. 225 (1912).

4) Tamura, Zeitschr. f. physiol. Chem. **87**. 102 (1913).

5) Th. Weyl, Deutsch. med. Wochenschr. **1891**. 256.

6) Neuerdings gibt O. Schmiedeberg an, daß die Muttersubstanz des Glukosamins tierischer Mucine und Mucoide das Hyaloidin sei. Dieses Hyaloidin bestehe aus je zwei Mol. Glukosamin und Hexose sowie einem Mol. Essigsäure. Es wird als Abkömmling des Chitins aufgefaßt, das im ursprünglichen, unveränderten Zustande ein

Im Pflanzenreich wurden bisher Mucine nur ganz ausnahmsweise gefunden. Vielleicht enthalten pflanzliche Membranschleime von Pilzen, Bakterien oder Algen echte Mucine (Czapek). Das oben genannte Toxomucin der Tuberkelbazillen ist ein sehr stickstoffarmes (4,4 % N) mucinähnliches Proteid. Mucine höherer Pflanzen sind einzig von Dioscoreaknollen (Ishii 1894) beschrieben. Oshima und Tadokoro[1] fanden bei der Hydrolyse des Mucins der Wurzel von Dioscorea batatas außer Glukosamin auch die leicht nachweisbaren Aminosäuren Tyrosin, Leucin und Glutaminsäure.

Etwas besser untersucht sind einzig die Mucine und Mucoide tierischer Organe. Sie sind sauerstoffreicher als die einfachen Eiweißstoffe, nicht koagulierbar wie diese beim Erhitzen, dagegen aussalzbar. Sie lösen sich leicht in Alkalien, werden durch Säuren gefällt. Sie haben selbst saure Natur. Die Mucine bilden sehr visköse, fadenziehende Lösungen. Sie sind die Produkte der Speichel- und Schleimdrüsen usw. Echtes Mucin ist auch im Schleim der Schnecken vorhanden. Die Mucoide nehmen am Aufbau tierischer Gewebe teil oder finden sich auch gelöst. Eine strenge Scheidung gegenüber den Mucinen ist nicht möglich. Besonders studiert ist das Chondromucoid der Knorpeln. Es gibt bei der Hydrolyse neben einem Eiweißrest eine kohlenhydrathaltige gepaarte Schwefelsäure (Chondroitinschwefelsäure). Derartige Verbindungen fehlen bislang unter den im Pflanzenreich aufgefundenen. Das gleiche ist zu sagen von dem von Hammarsten (1885) aus der Eiweißdrüse der Weinbergschnecke gewonnenen Phosphoglukoproteid, ein Glukoproteid, das Phosphorsäure, aber keine Nucleinbasen enthält und somit nichts mit Nucleoproteiden zu tun hat. Eine ähnliche Verbindung ist das Ichthulin der Fischeier. Es steht den Nucleoalbuminen nahe, wie den Caseinen und Vitellinen, den phosphorhaltigen, aber von Nucleinbasen freien Eiweißstoffen der Milch und der Eidotter.

Das Vitellin wurde stets lecithinhaltig gewonnen, weshalb man hier, wie auch in einigen anderen Fällen, Verbindungen von Proteinen mit Lecithin annahm, die man Lecithalbumine oder Lecithoproteide nannte. Solche Verbindungen glaubte man auch in Pflanzen gefunden zu haben. Gegen diese Ansicht sprechen chemische wie physikalische Argumente. Im Cholinlecithin unserer Definition ist überhaupt für chemische Bindungen kein Raum. Offenbar täuscht die innige Verschmelzung dieser colloidalen Stoffe eine chemische Verbindung vor. Für eine chemische Bindung schien zu sprechen, daß sich das Lecithin meist nur zu einem geringen Teil mittels Äther dem Material (z. B. Samenmehl) entziehen ließ, dagegen sehr vollkommen durch Kochen mit Alkohol.

Hexaacetyl-Tetraglukosamin der Formel $C_{36}H_{58}N_4O_{23} + H_2O$ sei. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **87**. 1. 31. 47. 74 (1920).

1) Oshima u. Tadokoro, Journ. Agric. Tokyo **4**. 243 (1912).

Der Alkohol wirkt hierbei aber wohl nur denaturierend auf das Eiweiß ein, wodurch das colloidal vermischte Lecithin frei gemacht wird und nun auch in Äther leicht löslich und durch diesen extrahierbar wird.

Chromoproteide.

Hier sind zwei schön kristallisierende Farbstoffe zu erwähnen, die neben Chlorophyll und Carotinoiden in den Rotalgen (Florideen, Rhodophyceen) und Blaualgen (Cyanophyceen, Schizophyceen) auftreten. Ihre Eiweißnatur ist von Molisch (1894) erkannt und von Kylin[1] bestätigt worden.

Phycoerythrin ist der Sammelname für eine Reihe ähnlicher roter Farbstoffe, die besonders bei den Florideen vorkommen, aber auch in Cyanophyceen nachgewiesen wurden (Kylin). Der Name stammt von Kützing, der 1843 zuerst den Farbstoff studierte. Die Elementarzusammensetzung ähnelt jener der Eiweißstoffe. Phosphor ist nicht vorhanden, dagegen 1,6 % S, 15,4 % N. Es ist unlöslich in reinem Wasser, löslich in verdünnten Salzlösungen und Alkalien. Durch die Unlöslichkeit in organischen Solventien unterscheidet es sich deutlich von den begleitenden Chloroplastenfarbstoffen. Die Lösungen koagulieren beim Erhitzen. Der Proteinrest läßt sich durch proteolytische Fermente abbauen und entfernen. Die Lösungen des intakten Farbstoffs sind carminrot mit starker orangegelber Fluorescenz. Eine andere seltenere Modifikation des Farbstoffs entbehrt fast völlig dieser Fluorescenz (Kylin). Phycoerythrin kristallisiert in roten hexagonalen Prismen.

Phycocyan ist ebenfalls ein Sammelname für den charakteristischen blauen Farbstoff der Blaualgen, der in verschiedenen Modifikationen auftritt und auch bei einigen Rotalgen gefunden wurde. Die beiden Chromoproteide sind offenbar sehr nahe verwandt. Sie kommen mitunter auch nebeneinander vor, ja es gibt Fälle, in welchen Florideen nur den blauen Farbstoff enthalten, wie auch das Umgekehrte (nach Kylin) mitunter vorkommen soll. Die Löslichkeitsverhältnisse und übrigen Eigenschaften sind denen des Phycoerythrins sehr ähnlich. Sowohl Molisch wie Kylin beschreiben je drei verschiedene Phycocyane, die sich durch die Farbe der wässerigen Lösungen, die Fluorescenzfarbe, die Kristallisationsfähigkeit und das spektroskopische Verhalten unterscheiden. Ein blaugrünes wurde in hexagonalen Rhomboedern gewonnen, ein blauviolettes in dichromatischen rhombischen Platten, ein drittes reinblaues kristallisierte nicht.

K. Boresch[2] fand bei Schizophyceen nur das blaue Phycocyan, daneben ein vom Rodophyceen-Erythrin verschiedenes, das er Schizophyceen-Phycoerythrin nennt.

1) H. Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chem. **69**. 169 (1910). — **76**. 396 (1912). — **83**. 171 (1913).

2) K. Boresch, Ber. d. d. bot. Ges. **39**. 93 (1921). — Bioch. Zeitschr. **119**. 167 (1921).

Pflanzenstoffe unbekannter Art.

Die systematische Analyse und Konstitutionsforschung hat es erreicht, daß wir heute die Großzahl jener Pflanzenstoffe, die sich, sei es durch ihre Farbe, ihren Geruch, ihre giftige oder heilsame Wirkung, ihren Geschmack auszeichnen und damit auf sich aufmerksam machen, in ihrer chemischen Natur durchschauen und dem System der Pflanzenstoffe einzureihen vermögen.

In vielen Fällen ist allerdings das Konstitutionsbild noch mehr oder weniger verschleiert. Sobald aber die Verbindungen in hinlänglich reiner Form isoliert und analysiert werden konnten, ist doch ihre Einreihung möglich gewesen. Nun gibt es aber noch eine gewisse Anzahl von Pflanzenprodukten, deren bemerkenswerte Eigenschaften auf das Vorhandensein eigenartiger Stoffe hindeuten, ohne daß man bisher hinter das Geheimnis der chemischen Natur derselben hätte kommen können. Wir haben hier zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder handelt es sich um weniger untersuchte, zur Erforschung wohl auch weniger anreizende Materien, beziehungsweise um schwer trennbare oder analysierbare Stoffe, die aber nichts Gemeinsames zeigen und deren Chemismus auch nichts Auffallendes gegenüber ähnlichen oder ähnlich wirksamen Stoffen vermuten läßt. Auf diese Stoffe erübrigt es sich hier weiter einzugehen. Ihre Art, das will sagen ihre chemische Natur ist zwar unbekannt, doch erwartet man von ihnen nicht neuartige, in den bisher beschriebenen Gruppen der Pflanzenstoffe nicht aufgetretene konstitutive Merkmale.

Ein ganz anderes Interesse nehmen jene Pflanzenprodukte für sich in Anspruch, bei welchen es noch niemals gelang, einen ihrer Vertreter in analysenreiner Form zu fassen. Man kann daher bei diesen nicht mit Bestimmtheit behaupten, daß sie durchweg sich ebenfalls in unser System einreihen ließen, daß auch sie im Grunde nur einfache oder glukosidisch bzw. esterartig verknüpfte Verbindungen seien mit den gleichen Kernen und Seitenketten, wie wir sie sonst schon beschrieben haben. Die moderne Auffassung neigt aber, und wohl mit Recht, dieser Ansicht zu. Viel Allgemeines läßt sich über diese Pflanzenprodukte, die fast alle auch im Tierkörper in ähnlicher Wirkung auftreten, nicht sagen, da die Vermutungen über die stoffliche Natur jener Stoffe die Antikörper erzeugen, wie die der Ergänzungsnährstoffe oder Vitamine und schließlich

jene der Enzyme je eine eigene Besprechung erfordern. Nur soviel sei noch bemerkt, daß man im Falle der Antigene und Enzyme immer mehr Gewicht legt auf den physikalischen Zustand (Colloide) und die damit zusammenhängende Wirkung, während es sich im Falle der Vitamine um chemisch gut definierbare Verbindungen handeln dürfte.

Die Erzeugung von Gegenkörpern im tierischen Organismus bedeutet eine Abwehr gegen körperfremde und dadurch schädliche Stoffe. Im Begriffe der Antigene oder Gegenkörper erzeugenden Stoffe liegt also bereits angedeutet, daß es sich um mehr oder weniger giftige, toxische Stoffe handle. Wir kommen demnach zu der folgenden Einteilung der Pflanzenstoffe unbekannter Art:

Toxine und Antigene,
Vitamine,
Enzyme.

Zunächst sollen aber noch einige mehr oder weniger problematische Gruppen besprochen werden, die bisher ebenfalls sich einer chemischen Definierung unzugänglich erwiesen hatten.

Auximone, d. h. wachstumfördernde Stoffe, nannte Bottomley[1] das Prinzip, das er durch Einwirkung von Bakterien auf Sphagnumtorf erhielt. Es scheint sich dabei um basische Stoffwechselprodukte, die das Wachstum höherer Pflanzen bedeutend steigern, zu handeln. Sie wurden mit den Ergänzungsnährstoffen (Vitaminen) verglichen.

Die Atmungschromogene von Palladin[2] sollen aromatische Stoffe sein, die durch Sauerstoffaufnahme in Farbstoffe übergehen und als Überträger desselben bei der Atmung der Pflanzen von Bedeutung wären. Diese Hypothese ist in der von Palladin gegebenen Form zu weitgehend.

Photogen, Luciferin, Photoplasma sind Namen, mit denen man jene Substanzen belegte, die unter dem Einfluß des Sauerstoffs Licht ausstrahlen. Solche Leuchtstoffe sind außer bei Tieren auch bei Algen, Pilzen und Bakterien bekannt, während die gelegentlichen Angaben für höhere Pflanzen irrtümlich sind. Von besonderem Interesse wurden die Erscheinungen bei den Leuchtbakterien, bei welchen man leicht durch intensive Kultur die Leuchtkraft so steigern kann, daß die Bakterien in ihrem eigenen an aktiven Strahlen reichen Licht photographiert werden können. In diesem Licht ist auch die Chlorophyllbildung etiolierter Pflanzen möglich (Issatschenko).

Den bakteriellen Ursprung des Leuchtens toter Seefische und des Fleisches überhaupt erkannte zuerst Pflüger (1875). Unter den Photo-

1) W. B. Bottomley, Proc. Royal. Soc. B. **89**. 481 (1917). — F. A. Mockeridge, ebd. **89**. 508 (1917). — Nach Mockeridge, Biochem. Journ. **14**. 432 (1920) handelt es sich bei diesen Auximonen im wesentlichen um Nucleinsäure und deren Spaltbasen.

2) W. Palladin, Biochem. Zeitschr. **18**, 151 (1904).

bakterien, die besonders von Beijerinck studiert wurden, ist Bacterium phosphoreum die verbreitetste. Man kennt nur die Bedingungen des Leuchtens, nicht aber die dabei wirksamen Stoffe. Das Leuchten ist abhängig von Sauerstoffgegenwart, von einer gewissen Temperaturgrenze, da bei höherer Temperatur trotz erhöhter Atmungsintensität der Vorgang erlischt, ein Zeichen, daß die Aussendung von Licht mit der Atmung in keinem direkten Zusammenhange steht. Auch beim Wechsel der Ernährungsbedingungen kann die Lichtemission leicht aufhören; sie wird durch Na- und Mg-Ionen begünstigt. Sie ist unabhängig von der vorgängigen Belichtung. Es handelt sich offenbar um eine Chemiluminiscenz, vergleichbar den von Radziszewski (1880) beschriebenen Lichterscheinungen beim Durchleiten von Sauerstoff durch alkalische Lösungen von Aldehyden.

Nach Dubois[1] handelt es sich um die Einwirkung des Enzyms Luciferase auf das Luciferin unter Bildung der eigentlichen Leuchtsubstanz Oxyluciferin. Gerretsen[2] konnte aber ein Enzym (Photogenase nach anderen Autoren) nicht nachweisen und meint, daß es sich um die Bildung labiler Eiweißabkömmlinge handelt, die zwischen Peptonen und Aminosäuren stehen. Das Leuchten muß nach Abtötung der Zellen nicht unbedingt erlöschen (Gerretsen, Harvey), doch ist es an die Integrität gewisser Zellstrukturen gebunden und erlischt nach dem Zerreiben der Zellen mit feinem Sand. Die meisten Autoren vermuten plasmatische Substanzen als Grundlage des Leuchtprozesses, Proteine oder Phosphatide, Trojan und Heller[3] halten den Vorgang für verknüpft mit dem Imidazol- und Purinstoffwechsel. Offenbar ist die Feststellung der chemischen Grundlage des Prozesses dadurch so erschwert, daß die Vorstufe, die nur dann ausgebildet wird, wenn die Ernährungsbedingungen dem Prozesse der Lichtemission günstig sind, eben bei diesem oxydativen Prozesse weitgehend abgebaut, verbrannt wird. Dafür spricht die von Arcangeli (1895) beobachtete Erscheinung, daß der Pilz Pleurotus olearius, einige Zeit unter Wasserstoff oder Kohlensäure gehalten, stärker leuchtet, wenn er wieder an die Luft gebracht wird. Das Prophotogen dürfte sich also hier angehäuft haben.

Toxine und Antigene.

Die Bezeichnung toxisch pflegt man gewöhnlich im völlig gleichen Sinne wie giftig zu verwenden, während man den Ausdruck Toxin neuerdings nur für chemisch nicht definierbare schädliche Stoffe anwendet,

1) R. Dubois, Compt. rend. de l'Acad. **165**. 33 (1917). — **166**. 578 (1918).

2) Gerretsen, Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitk. II. **44**. 660 (1915).

3) E. Trojan, Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biolog. **3**. 94 (1917). — R. Heller, ebd. **3**. 160 (1917). — Weiteres siehe bei H. Molisch, Leuchtende Pflanzen, 2. Aufl. 1912.

die zudem die Eigenschaft besitzen, im Tierkörper Antikörper oder Immunstoffe zu produzieren. Die Toxine gehören somit zur Klasse der Antigene oder Gegenkörper erzeugenden Stoffe.

Die Toxine [von τοξειν = durchbohren oder mit dem (vergifteten) Pfeile treffen] sind wahrscheinlich alle von colloidalem Charakter und hochmolekular; sie dürften den Eiweißstoffen nahestehen oder selbst Eiweißkörper mit oder ohne eigenartig konstitutierten Komponenten sein. Da sie bisher niemals in genügend reiner Form erhalten wurden, ist ihre nähere chemische Kennzeichnung nicht möglich. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß die nachweisbaren Eiweißeigenschaften nur von Begleitstoffen herrühren. Von den übrigen Pflanzengiften grenzen wir sie chemisch ab als Gifte undefinierbarer Natur. Diese Unterscheidung wird auf die Dauer kaum sich halten lassen, denn einerseits wird man doch über kurz oder lang ihre Natur zu entschleiern vermögen, auf der anderen Seite wird schon heute die Erzeugung von Antikörpern auch bei Einwirkung chemisch definierbarer Verbindungen auf den Tierkörper angegeben.

Da es gebräuchlich gewesen war, die für sehr giftig gehaltenen Verbindungen als Toxine zu bezeichnen, so haben sich manche Namen wie Digitoxin, Ergotoxin, Sapotoxin, Cicutoxin, Xanthotoxin erhalten, obwohl es sich hier um chemisch definierte Stoffe handelt. Ähnliches gilt für die von Brieger (1886) beschriebenen Fäulnisbasen, Tetanotoxin, $C_5H_{11}N$, Mydatoxin, $C_6H_{13}NO_2$, Typhotoxin, $C_7H_{17}NO_2$, von denen das Mydatoxin auch schon von Brieger gelegentlich als ganz ungiftiges Präparat gewonnen wurde.

In den aus gefaulten Materialien gewonnenen Basen war man geneigt wahre Toxine zu erblicken. Indessen handelt es sich hier, von wenigen Ausnahmen abgesehen (s. Betulinustoxin), nur um einfache, gutkristallisierende Salze bildende Amine, die überdies gerade in den zuerst bekannten Fällen sich als Verbindungen erwiesen, die in ihrer Wirkung recht harmlos sind und keineswegs die Namen Ptomaine, Leichengifte, Leichenalkaloide, Fäulnisalkaloide rechtfertigten, um so mehr als diese Verbindungen, wie das Cadaverin, das Putrescin usw. auch in höheren Pflanzen, in höheren Pilzen und bei Hefen angetroffen wurden. Ausgesprochene physiologische Wirkung tritt erst bei den in den letzten Jahren aufgefundenen Derivaten cyklischer Eiweißaminosäuren auf. Da man aber von allen diesen öfter aufgefundenen Verbindungen heute nicht nur Zusammensetzung, Konstitution und Herkunft als entcarboxylierte Aminosäuren, kennt, geraten alle die oben genannten Namen allmählich in Vergessenheit.

Es wurden allerdings noch eine ganze Anzahl weiterer Fäulnisbasen beschrieben, deren Konstitution und Abstammung nicht aufgeklärt ist, doch handelt es sich wahrscheinlich zum Teil um Gemische. Die Uber-

prüfung der älteren Angaben ist dazu recht schwierig und wenig dankbar. Am besten beschrieben sind noch von diesen das Sepsin, $C_3H_{14}N_2O_2$, aus Hefe (Faust 1904), das Neuridin und Saprin, beide $C_5H_{14}N_2$, von Brieger (1885). Das Collidin, $C_8H_{11}N$, hat sich als identisch mit Phenyläthylamin erwiesen.[1]

Die wahren Toxine teilen wir nach ihrem Vorkommen ein in Bakterientoxine, Toxine höherer Pilze und Toxine höherer Pflanzen (Phytotoxine). Nach ihrer Wirkung unterscheidet man:

Hämolysine. Sie lösen die roten Blutkörperchen so auf, daß infolge des Austritts des Homoglobins das Blut lackfarbig erscheint.

Agglutinogene. Erzeugen als spezifische Antikörper die Agglutinine, und zwar Hämagglutinine oder Bakterioagglutinine. Erstere ballen die roten Blutkörperchen zusammen, letztere die Bakterienleiber aus ihren Aufschwemmungen.

Präcipitogene. Erzeugen als Antikörper die Präcipitine, welche in spezifischer Weise colloidal gelöste Eiweißstoffe ausfällen.

Agressine. Sekretionsprodukte der bakteriellen Krankheitserreger, die zu deren eigenem Schutz, besonders vor den Leukocyten, erzeugt werden.

Cytotoxine oder Cytolysine sind zellenzerstörende Stoffe.

Die Wirkungen der Toxine, insbesondere die Antikörperbildung im tierischen Organismus (Blutserum) ist zumeist im Dienste der Immunitätslehre mit Hilfe der pathogenen Mikroorganismen studiert worden. Seit einigen Jahren hat man aber die Methoden der Immunochemie mit Erfolg auch auf höhere Pflanzen angewandt. So kann man mit Hilfe der Präcipitinreaktion der Eiweißstoffe die Artdifferenzen bzw. den Verwandtschaftsgrad feststellen, wie es zuerst von Magnus und Friedenthal (1906—1910) für Gramineen ausgeführt wurde. Man verfährt dabei ganz so wie bei der „biologischen Reaktion" nach Bordet (1899). Einem Versuchstier wird der eiweißhaltige Preßsaft des betreffenden Pflanzenorgans eingespritzt, worauf das Tier mit der Produktion von Antikörpern gegenüber dem Eindringling antwortet. Das Serum des Versuchstiers gibt nun Niederschläge (Präcipitinreaktionen) mit dem betreffenden Pflanzenextrakt und auch mit den Extrakten nahe verwandter Arten. Je weniger „blutsverwandt" aber die Pflanzen sind, um so geringer fällt der Niederschlag aus. So zeigte Kowarski, daß mit Hefepreßsaft behandelte Tiere ein Serum liefern, das wohl Hefe- und Trüffelpreßsäfte präcipitiert, nicht aber solche des Champignons.

Ähnliche Resultate erzielten für Leguminosen und Gramineen Wells und Osborne (1911). Neben mehreren andern Autoren[2] haben sich

1) Literatur: L. Brieger, Über Ptomaine, I. II. III. 1885 und 1886. — Guareschi und Mosso, Die Ptomaine. 1883.

2) Siehe z. B. Zade, Serologische Studien an Leguminosen und Gramineen. Jena 1914. — Nach R. Lieske (Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. 1916) geben auch

vornehmlich C. Mez und K. Gohlke[1] eingehend mit der Untersuchung der „Blutsverwandtschaft" der Pflanzen beschäftigt. Im allgemeinen stimmte das Resultat der biologischen Reaktion mit den bisherigen Annahmen überein, in welchen aus anatomischen Merkmalen auf verwandtschaftliche und genetische Beziehungen geschlossen worden war. Auch nach dem Ausfall der Serumreaktion sind die Samenpflanzen aus den Sporenpflanzen hervorgegangen, die Nadelhölzer aus Formen der Bärlappgewächse, die einkeimblätterigen aus den Dicotylen. Aber auch Widersprüche mit dem bisherigen genetischen System ergaben sich, die zu einer Überprüfung des Sachverhalts auffordern und damit zumindest neue Anregungen zur Forschung bringen.

Die Präcipitinreaktion scheint wie die Antikörpererzeugung überhaupt auf die Eiweißstoffe beschränkt zu sein. Es ist noch strittig, wie weit Proteine verändert oder abgebaut sein dürfen, ohne die Eigenschaft der Hervorrufung von Antikörpern zu verlieren. Schenk und Burmester[2] suchten nach einer Methode, um mittels der Präcipitinreaktion des Kartoffeleiweißes den Zusatz von Kartoffeln zu Backwaren nachzuweisen. Koaguliertes Eiweiß, das durch Pepsin oder durch Überführung in Alkalialbuminat in Lösung gebracht wird, gibt mit dem Antiserum keine Reaktion. Sie erhielten aber ein Kartoffelalkalialbuminatantiserum, das sich zu obigem Zwecke eignet, da es sich zwar indifferent gegen die Alkalialbuminate aus Cerealienproteinen verhielt, dagegen mit Kartoffeleiweiß und solchem, das aus kartoffelhältigem Material erhalten wurde, reagierte. Kartoffelknollen, die von Mesentericusbakterien befallen wurden, enthielten in ihrem Preßsaft drei Arten von Antikörpern, die gegen den Krankheitserreger wirksam sind, Agglutinine, welche die Bakterien agglutinieren, bzw. die Geißelbewegung hemmen, Lysine, die die Membranen der Bakterien aufquellen und lösen, und das Wachstum hemmende Stoffe, die die Keimung der Sporen hindern. Alle diese Stoffe werden durch Erhitzen unwirksam.[3]

Nach Wendelstadt und Fellmer[4] eignet sich zur Konstatierung der Verwandtschaft von Pflanzen und Pflanzengruppen außer der Präci-

---

einzellige Grünalgen solche artspezifische Serumreaktionen. Über Agglutinine und Präcipitine aus Pflanzensäften s. a. Kritschewski, Zeitschr. f. Immunitätforsch. u. exp. Therap. **22**. I. 381 (1914). Über die Verwendung der Serumreaktion (Präcipitinreaktion) in der Nahrungsmitteluntersuchung s. H. Dold in Abderh. Biochem. Arbeitsmethoden Bd. **7**. 557 (1913) und Uhlenhuth und Weidanz, Jena 1909. Der Gehalt des natürlichen Bienenhonigs an Eiweiß (im Mittel ca. 1,5 %) ermöglicht die Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig, sowie in gewissen Grenzen den Nachweis von Verfälschungen.

1) C. Mez u. K. Gohlke, Beiträge z. Biolog. d. Pflanzen, **12**. (1913).

2) D. Schenk u. Burmester, Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel **30**. 325 (1915).

3) R. J. Wagner, Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitk. II. **42**. 613 (1914).

4) Wendelstadt und Fellmer, Zeitschr. f. Immunitätforsch. u. exp. Therap. I. **8**. 43. (1910).

pitinreaktion auch die „Komplement-Bindung".[1] Man kann auch mittels pflanzlicher Eiweißstoffe Tiere anaphylaktisch[2] machen. Das Serum solcher Tiere erzeugt passive Anaphylaxie, d. h. macht auch andere Tiere anaphylaktisch. Die passiv anaphylaktisch gemachten Tiere reagieren dann nicht nur auf dasjenige Eiweiß, das zur Sensibilisierung benutzt wurde, sondern auch auf Eiweiß verwandter Pflanzen. Nach Lumière und Couturier[3] lassen sich Pflanzen selbst anaphylaktisch machen. Die erstmalige Injektion von Serum hat keine Wirkung (Versuche mit Pferde- und Eselserum an Blättern von Sauerampfer, gewöhnlichen Zwiebeln und solchen von Hyacinthen). Wird aber die Injektion nach 2 bis 4 Wochen wiederholt, so verwelkt die Pflanze rasch.

Bakterientoxine.

Die ältere Erklärung der Wirkung der pathogenen Mikroben war eine mechanische; man nahm an, daß der Tod durch die übermäßige Vermehrung der Bakterien erfolge, die die Blutcapillaren verstopfen und damit die Blutzirkulation verunmöglichen. Diese Anschauung wurde begünstigt durch den Befund eines außerordentlichen Bakterienreichtums bei gewissen Krankheiten, wie besonders bei dem schon in der Frühzeit der Bakteriologie wohlstudierten Milzbrand. Andererseits sah man gerade bei manchen sehr schweren Infektionskrankheiten nur ganz vereinzelt Mikroben auftreten, wie bei der Diphtherie und beim Tetanus. Seither nimmt man an, daß das eigentliche krankmachende Agens die von den pathogenen Mikroben produzierten Toxine seien.

Man unterscheidet Endo- und Ecto-Toxine. Die letzteren, auch Sekretions-Toxine genannt, sind allein näher bekannt. Sie werden nach außen abgegeben, lassen sich als wasserlösliche Stoffe von den Bakterienleibern durch Filtration trennen und für sich studieren. Sie erzeugen im Tierkörper Antitoxine und besitzen eine Inkubationszeit der Wirkung. Sie sind unbeständig gegen Erhitzung, verlieren leicht auch schon beim bloßen Aufbewahren die Giftwirkung, ohne die Fähigkeit Antikörper zu produzieren, einzubüßen. Nach P. Ehrlich drückt man dieses Verhalten so aus, daß die entstandenen „Toxoide" ihre „toxophore" Gruppe noch behalten haben. Verhältnismäßig gut sind in ihrer Wirkung beschrieben das außerordentlich giftige Tetanustoxin, das Toxin des sogenannten „Wurstgifts", von Bacillus botulinus stammend, das gegen Erwärmung sehr empfindlich ist, wie auch gegen Alkalien, Oxydations-

1) Über Komplement und Komplement-Bindung siehe die Kapitel über Serodiagnostik der Syphilis (Wassermannsche Reaktion) in den Handbüchern der Bakteriologie.

2) Über Anaphylaxie oder Überempfindlichkeit siehe die Handbücher der Immunitätslehre.

3) A. Lumière u. H. Couturier, Compt. rend. de l'Acad. **172**. 1313 (1921).

mittel, Belichtung. Die Botulinus-Bacillen vermehren sich nicht im Tierkörper; hier wirkt also einzig deren Stoffwechselprodukt. Manche Bakterien bilden mehrere Arten von Toxinen aus; so hat man nach Arima (1912) bei Typhusbacillen sowohl mit Ecto- als mit Endotoxinen zu rechnen. Bac. tetani erzeugt neben dem Starrkrampftoxin noch ein solches, das hämolytisch wirkt.[1]

Die Endotoxine sind entweder überhaupt nicht spezifisch oder von geringerer Spezifität als die Sekretionstoxine. Sie sind noch sehr wenig bekannt. In manchen Fällen hat man überhaupt kein Toxin nachzuweisen vermocht, so beim Milzbrand, bei welchem man neuerdings die Wirkung der Bakterienleiber durch die von ihnen produzierten Angriffsstoffe oder Aggressine (s. oben) unterstützt glaubt. In andern Fällen kann es sich auch um die Bildung ganz allgemeiner, einfacher, also unspezifischer Giftstoffe handeln; so ist einige Zeit die Bedeutung der Produktion von salpetriger Säure bei der Cholera und deren Bedeutung diskutiert worden (Emmerich 1910).

Toxine höherer Pilze.

Die Ursache der Giftigkeit gewisser Pilze ist noch unvollkommen bekannt. Man hat aber auch die Zahl der wahren Giftpilze sehr überschätzt. Die allermeisten Vergiftungen mit tödlichem Ausgang sind auf jene Pilze zurückzuführen, die als Knollenblätterschwamm zusammengefaßt werden und die durch ihre Ähnlichkeit mit dem Champignon zu Verwechslungen führen können. Von Toxinen im oben genannten Sinne ist bisher nur das Phallin der giftigen Amanitaarten näher beschrieben worden. Es ist ein hämolytisch wirkendes Gift. Weitere Ursachen der Giftwirkungen von Pilzen sind unspezifischer Art, wie der Genuß verdorbener alter Pilze, die tiefgehende Eiweißzersetzung aufweisen; ferner kommen wohl auch einfachere, vielleicht gut kristallisierende Stoffe in Betracht, doch ist hierüber nichts Sicheres bekannt, da einerseits solche Verbindungen nur beim Mutterkorn (s. S. 286) isoliert wurden, andererseits die Natur des vielumstrittenen Muscarins noch durchaus fraglich ist.

Das Muscarin (s. a. S. 92) wurde zuerst von Schmiedeberg und Koppe (1869) beschrieben, die es aus dem Fliegenpilz (Amanita muscaria) gewannen. Es soll auch im Pantherschwamm (Amanita pantherina) und im Hexenpilz (Boletus luridus) vorkommen. Nach Utz (1906) soll eine ähnliche Verbindung auch im Satanspilz (Boletus satanas) auftreten. Ford und Sherrick (1911) geben für verschiedene Boletusarten Toxine an und

1) Nach Brieger soll Tetanus- sowie Diphtherie-Toxin in reinsten Präparaten keine Eiweißreaktion geben, was nach anderen (Hayashi 1901) wenig glaubhaft erscheint. Über die chemische Natur von Toxinen und Antitoxinen siehe von neueren Arbeiten: Ostromysslenski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 263. 301. 307. 313 (1915). — Landsteiner und Lampl, Biochem. Zeitschr. **86**. 343 (1918).

ein mit Muscarin vielleicht identisches Gift in Clitocybe deabata.[1] Nach Kobert (1912) begleiten muscarinartige Gifte das Phallin (s. unten).

Harnack begründete die Ansicht, daß das Muscarin der dem Cholin entsprechende Aldehyd sei, eine Ansicht, an welcher die Lehrbücher bis heute festhielten, trotzdem die von E. Fischer (1894) und von Berlinerblau (1884) ausgeführten Synthesen des Cholinaldehyds diese Auffassung nicht bestätigten. Die Harnacksche Anschauung fußte einmal auf der Beobachtung, daß die wirksame Substanz eine dem Cholin ähnliche Zusammensetzung aufwies, dann auf der Annahme, daß die durch Oxydation von Cholin mit Salpetersäure erhaltene Verbindung mit dem Fliegenpilz-Muscarin identisch sei.

Was den ersten Punkt anlangt, so ist anzunehmen, daß nach der ursprünglich zur Isolierung angewandten Methode eine Abtrennung von dem auch in Pilzextrakten stets auftretenden Cholin nicht gelungen sei. Nach der systematisch-chemischen Untersuchung der Fliegenpilzextrakte nach den neueren Methoden der Basenisolierung wird das Muscarin nicht angetroffen (Küng 1914).[2] Nach Honda (1911) soll das Muscarin ebenso wie das Cholin (!) sich im Filtrate der Fällung mit Phosphorwolframsäure befinden, während zwei neue Basen, α- und β-Myketosin gefällt würden. Gelegentlich sind Verbindungen als mit Muscarin identisch erklärt worden, die aus Fäulnisprodukten (Brieger 1885) oder aus höheren Pflanzen (Cannabis indica, Marino-Zucco und Vignolo 1895) erhalten wurden.

Was den zweiten Punkt anlangt, so ist schon lange bekannt, daß das bei der Behandlung von Cholin mit Salpetersäure erhaltene, sogenannte „synthetische“ oder Pseudomuscarin mit dem natürlichen in den physiologischen Eigenschaften nicht übereinstimmt. Nun ist durch Ewins[3] festgestellt worden, daß das künstliche Pseudo- oder Cholinmuscarin nichts anderes sei, als der Salpetrigsäure-Ester des Cholins.[4] Nach dem

---

1) Nach Clark u. Smith, Biochem. Bull., **2**. 465 (1913), ebenso in Clitocybe idullens und infida.

2) A. Küng (Zeitschr. f. physiol. Chem. **91**. 241 [1914]) weist darauf hin, daß allerdings bei diesen Isolierungsverfahren der etwa vorhandene Cholinaldehyd in Betain übergeführt werden könnte, und Betain ist im Fliegenpilz, aber auch in andern Pilzen nachzuweisen. Die Angabe von Notnagel (1893), daß Betain sich durch Natriumamalgam zu Muscarin reduzieren lasse, hat Willstätter widerlegt.

3) Ewins, Biochem. Journ. **8**. 209 (1914).

4) Über Nebenprodukte bei der Oxydation des Cholinplatinsalzes siehe A. W. Weinhagen, Zeitschr. f. physiol. Chem. **112**. 13 (1920). Durch die verschiedene Wirkung dieser je nach den Oxydationsbedingungen auftretenden Stoffe ist der Widerspruch in den Angaben über die pharmakologische Wirkung des „künstlichen Muscarins“ zur Genüge erklärt. Für Pferde scheint auch das Cholin selbst oder sein Zersetzungsprodukt, das Trimethylamin, giftig zu sein. So deutet man wenigstens die Tatsache, daß Bucheckern Einhufern gegenüber giftig sind. Das Cholin der Bucheckern ist als Fagin beschrieben worden (Buchner und Herberger 1831). Siehe auch R. Kobert, Chem. Zeitg. 1918, Nr. 61. — Th. Sabalitschka, Apoth.-Zeitg. **33**. 477 (1918).

jetzigen Stande unserer Kenntnis scheint es also nicht gerechtfertigt, dem Muscarin eine dem Cholin ähnliche Zusammensetzung noch weiter zuzusprechen.[1] Die Frage nach der Konstitution dieses Giftes ist also noch völlig offen.

Wahrscheinlich enthalten die Amanitaarten zwei verschiedene Gifte, worauf neuere Arbeiten von Harmsen (1903), Kobert, Rabe[2], Ford, Radais und Sartory[3] hinweisen. Von diesen ist eines ein Hämolysin von unbekannter chemischer Natur, das andere ein hitzebeständiger Körper, vielleicht auch ein Gemisch solcher, alkaloidartiger Verbindungen, die mit dem, was als Muscarin oder muscarinähnlich beschrieben wurde, im wesentlichen zusammenfallen würden.

Kobert nennt das thermolabile Hämolysin des Knollenblätterschwamms Phallin und beschreibt es als einen Eiweißkörper. Nach Abel und Ford (1908) soll dieses Hämolysin ein stickstoffhaltiges Glukosid sein, das bei der Säurehydrolyse neben einer Pentose Ammoniak und Methylamin liefert.

Absolut giftig sind nach allgemeinen Angaben nur die Arten des Knollenblätterschwamms Amanita phalloides, A. virosa und A. mappa. Amanita pantherina, A. rubescens und A. muscaria sollen ihre Giftigkeit nach Abziehen der Haut verlieren. Der Speiteufel (Russula emetica), der Satanspilz (Boletus satanas) und die sogenannte Giftmorchel (Gyromitra esculenta) werden durch Abkochen genießbar. Der Kartoffelbovist (Scleroderma vulgare) ist nur schädlich, wenn ältere Pilze in größerem Ausmaße genossen werden. Schließlich kamen der Schwefelkopf (Hypholoma fasciculare) und der falsche Pfifferling (Cantharellus aurantiacus) nur wegen ihres bittern Geschmacks in den Ruf der Giftigkeit.[4]

Für die Praxis ist es aber angezeigt, diesen Versicherungen nicht durchgängig zu trauen. Es scheinen doch Unterschiede je nach klimatischen oder andern Verhältnissen aufzutreten. So findet man besonders über den gewöhnlichen Fliegenpilz die widersprechendsten Angaben von völliger Harmlosigkeit bis zu Warnungen vor hoher Gefährlichkeit. Nach den Versuchen, die Helene Fr. Stelzner[5] an Tieren und zum Teil an sich selbst ausgeführt hat, ist der Pantherpilz (Amanita pantherina) infolge des Gehaltes an einem Nervengift, als sehr giftig zu bezeichnen, während der Perlpilz (Amanita rubescens) tatsächlich unschädlich sei. Die Giftwirkung des Fliegenpilzes sei nicht an die Oberhaut gebunden und von der gleichzeitigen Nahrungsaufnahme abhängig.[6]

1) G. Trier, Schweiz. Apoth.-Zeitg. **52**. 729 (1914).

2) F. Rabe, Zeitschr. f. exp. Path. u. Therap. **9**. 352 (1911).

3) Radais und Sartory, Compt. rend. de l'Acad. **153**. 1527 (1911).

4) Räbiger, Berl. klinisch. Wochenschr. **56**. 893 (1919).

5) H. F. Stelzner, Berl. klinisch. Wochenschr. **55**. 978 (1918).

6) Um die Pilzkunde hatte sich besonders auch R. Kobert verdient gemacht. Unter seinen zahlreichen Arbeiten seien genannt: Münch. Mediz. Wochenschr. **64**. 1041 (1917). — D. Arch. f. klinisch. Mediz. **127**. 47 (1918).

Wiederholt ist die Frage aufgeworfen worden, ob nicht gewisse Krankheiten, die durch verdorbene oder zu einseitig verwandte Nahrungsmittel hervorgerufen wurden, von der Produktion von Giften oder Toxinen herrühren. Diese Annahme hat sich bisher niemals bestätigt und hat neuerdings eine zutreffendere Erklärung durch die Lehre von den Avitaminosen (s. Vitamine) gefunden. Besonders im Falle der Pellagra glaubte man längere Zeit an eine Produktion von Giften durch die am verdorbenen Mais angesiedelten Pilze wie Aspergillus fumigatus, A. flavescens und Diplodiaarten.

Toxine und weitere Giftstoffe (Hautgifte, Fischgifte usw.) höherer Pflanzen.

Toxine höherer Pflanzen (Phytotoxine).

Literatur: R. Kobert, Beiträge zur Kenntnis der vegetabilischen Hämagglutinine. Heft 1 bis 2. 1913. — Landwirtsch. Versuchsstat. **79. 80.** (1913).

Das zuerst bekannte und wichtigste Toxin höherer Pflanzen, das Ricin, von Stillmark 1889 näher beschrieben, ist bereits, so weit es seine chemische Natur anlangt, bei den Albuminen beschrieben worden. Auch die anderen, weniger gut bekannten Phytotoxine scheinen Eiweißnatur zu besitzen, doch ist hierüber nichts Sicheres bekannt. Es handelt sich um Stoffe, die hauptsächlich durch ihr Agglutinationsvermögen, ferner durch hämolytische Eigenschaften auffallen. Ricin und mehr noch das Abrin haben außerdem eine spezifische Wirkung auf die Bindehaut des Auges. Es ist nicht bekannt, ob die Toxinpräparate einheitlich sind in dem Sinne, daß die einzelnen Wirkungen einer einzigen Verbindung zukommen oder ob sie Gemische, z. B. von Agglutininen und Hämolysinen darstellen.[1] Den Bakterientoxinen entsprechen sie durch die Fähigkeit, Antikörper im tierischen Organismus zu bilden, auch in anderen Eigenschaften wie colloidale Natur, Empfindlichkeit gegen physikalische und chemische Einflüsse. Sie unterscheiden sich von den Bakteriengiften besonders durch die geringere Spezifität der Wirkung. Der Unterschied der Wirkung des Ricins auf verschiedene Tiergattungen ist nicht größer als wie er etwa bei manchen Alkaloiden angetroffen wird.

Die bekannteren Phytotoxine treten besonders in Euphorbiaceen und Leguminosen auf.

Ricin ist besonders durch sein außerordentliches Agglutinationsvermögen charakterisiert. Meerschweinchenblut wird in 2 proz. Lösung von Ricin noch in einer Verdünnung von 1 : 160.000 vollständig agglutiniert. In größeren Dosen wirkt es hämolytisch.

1) In neueren Arbeiten suchen Koberts Mitarbeiter (Reid, Landw. Versst. 82 393 — Sommerfeld, ebd. 82. 415. 1914) zu beweisen, daß Ricin und Abrin einheitlich sind und nicht, wie man oft annimmt, aus einem Toxin und einem Agglutinin bestehen.

Abrin oder Jequiritin ist ein dem Ricin sehr ähnliches Toxoprotein aus Paternostererbsen (Jequiritisamen, Abrus precatorius), entdeckt 1884 von Bruylants und Vennemann. Sowohl für Ricin (Jacoby) wie für Abrin (Hausmann) sind Angaben über deren Verhalten zu proteolytischen Enzymen gemacht worden, die gegen die Proteinnatur der Toxine sprechen würden. Es ist in der Allgemeinwirkung weniger giftig als Ricin. Die Jequiritisamen werden als Augenheilmittel in der Volksmedizin schon lange benützt; das Abrin bewirkt Aufhellung von Hornhauttrübungen.

Robin, 1889 von Power und Cambier in der Rinde der falschen Akazie (Robinia pseudacacia) aufgefunden, Crotin aus Samen von Croton tiglium von Stillmark 1889 zuerst erhalten, sind weniger giftig, als die beiden obigen. Crotin agglutiniert Rinder-, aber nicht Meerschweinchenblut. Kaninchenblut wird hämolysiert (Elfstrand 1898).

Als Phasine bezeichnen Kobert und Wienhaus (1909) jene nur schwach toxischen Pflanzensubstanzen, die deutlich agglutinierend wirken, aber innerlich eingenommen zum Unterschied von Ricin und Abrin wenig schädlich sind. Kobert zählt neuerdings auch das Robin zu den Phasinen; es ist ein Vertreter der Rindenphasine. Die meisten Phasine sind in Samen nachgewiesen worden. Sie sollen stickstoffhaltig sein. Die basische Natur der Phasine zeigt sich auch darin, daß man sie aus dem Agglutinat der Blutkörperchen oder von Organzellen nicht mit Wasser, wohl aber mit verdünnter Salzsäure auswaschen kann (Muenck 1914). Am genauesten bekannt ist das von Landsteiner und Raubitzschek (1908) zuerst beschriebene Phasin von Phaseolus vulgaris. Die gelegentlich beobachtete Giftwirkung roher Bohnen ist nach Kobert auf dieses Phasin zurückzuführen, während Mc. Collum und seine Mitarbeiter (1917) hierfür die Vergärung einer Hemicellulose verantwortlich machen. Durch das Kochen werden die Phasine der Nahrungsmittel denaturiert und völlig entgiftet, übrigens auch durch die Verdauungsfermente unschädlich gemacht. Im feuchten Zustand genügt eine Temperatur von 70° zur Entgiftung, im trocknen Zustand sind die Phasine aber ziemlich widerstandsfähig und können auch in gerösteten Produkten (Kaffeeersatzmitteln) noch zum Teil nachgewiesen werden. Durch schwache Alkalien wird die agglutinierende Wirkung nicht aufgehoben, wodurch sich die Phasine von den ebenfalls Agglutination bewirkenden Gerbstoffen unterscheiden lassen.

Phasine sind ferner nachgewiesen in der Sajobohne, in Erbsen, Wicken, Erdnüssen, Canavalia, blauen Lupinen. Die entsprechenden Stoffe der gelben und weißen Lupinen sind noch nicht erforscht. Nach Muenck[1] dürfte ein milchsäurebildendes Lupinenenzym eine der Haupt-

1) Muenck, Landw. Versst. 85. 393 (1914).

ursachen der sogenannten Lupinose, einer nach Lupinenfütterung bei Schafen aufgetretenen Krankheit sein. Die Krankheit ist seit Beginn der achtziger Jahre nicht wieder aufgetreten. Wahrscheinlich handelte es sich um eine parasitäre Erkrankung der Lupinen. Der schwere Gelbsucht erzeugende Giftstoff, der dabei erzeugt wurde, ist als Iktrogen oder Lupinotoxin bezeichnet worden.

Weitere Phytotoxine sind beschrieben worden von Cash (1908) aus Garcia nutans, Omphalea megacarpa und O. triandra; das Curcin aus Jatropha curcas (Siegel 1893), das Crepitin aus Hura crepitans (Richlt 1909); weiter sind von v. Eisler und Portheim (1912) Hämagglutinine bei Euphorbia und Datura nachgewiesen worden. Greshoff (1899) fand Toxine in javanischen Urticaceen.

Nicht sicher ist es, ob die besonders bei Urticaceen vorkommenden Brennhaare („Brennessel") toxische Körper neben den früher für die Brennwirkung allein verantwortlich gemachten Säuren (Ameisensäure) enthalten. Von Haberlandt (1886), später von Perret (1905) sind dort Toxine angegeben worden. Ähnlich verhält es sich mit der Ursache des Heufiebers, das von einigen auf spezifische Giftstoffe der Gräserpollen, von anderen auf die besondere Empfindlichkeit mancher Leute gegenüber den normalen Bestandteilen der Pflanzenpollen zurückgeführt wird. Um Überempfindlichkeit oder Idiosynkrasien handelt es sich offenbar auch bei den Hautausschlägen, die manche beim Berühren von Schlüsselblumen, von Efeu oder Sonnenblumen bekommen. Ähnliches beobachtet man bezüglich des Einflusses des Blütenstaubs der Linde, Kiefer und Kamelie, bei der Berührung oder beim Genuß von Erdbeeren. In allen diesen Fällen, ob es sich nun um die Wirkung von Sekreten, von Härchen, Pollen usw. handelt, ist niemals ein Stoff gefunden worden, dem diese hautreizende Wirkung allgemein zukäme.

Dagegen gibt es ganz allgemein hautreizend wirkende Pflanzenstoffe, wie das S. 290 genannte Alkaloid Chloroxylonin des ostindischen Seidenholzes. Andere hautreizende Hölzer, wie das Teakholz, Greenhartholz, das Holz von Tecoma araliacea und ähnliche, welche Lapachol und andere Naphthochinonderivate führen (s. S. 180), verdanken die Wirkung nicht diesen Verbindungen sondern Harzkörpern, besonders ungesättigten Harzsäuren nicht näher bekannter Art (Matthes und Schreiber 1914).

Wir haben damit bereits Pflanzengifte unbekannter Art genannt, die nicht mehr zu den Toxinen gezählt werden können. Viele dieser Gifte, die oft aus Gemischen wirksamer Stoffe bestehen, sind seit altersher bei den Naturvölkern in Gebrauch und dienen als Fischgifte oder als Pfeilgifte zur Jagd und zur Verteidigung. Auch eine Reihe giftiger Pflanzenöle sind bekannt. Beim Ricinusöl, sowie beim Öl von Jatropha Curcas sind es die eben genannten Phytotoxine, auf welche die Wirkung

zurückzuführen ist. Beim Crotonöl handelt es sich um Harze (s. S. 266). Über die Giftstoffe der Hydnocarpusöle s. S. 104. Die in Argentinien heimische Bucharis coridifolia enthält ebenfalls ein giftiges Öl, dessen wirksamer Bestandteil durch Behandeln mit Lauge zerstört wird.[1] Als Lobinin wurde das Hautgift aus der Rinde alter Zweige der Gifteiche (Rhus diversiloba) bezeichnet, das als nichtflüchtiges Öl erhalten wurde.[2]

Von den sogenannten Fischgiften sind viele bereits chemisch näher definiert und bestimmten Gruppen der Pflanzenstoffe zugeteilt worden. Zu ihnen gehören besonders viele Saponine, manche Bitterstoffe. Als besonders wirksam werden genannt das Tephrosin, $C_{31}H_{26}O_{10}$ von Tephrosia Vogelii und T. toxicaria, das Xanthotoxin, Oxypeucedanin (s. d.), Osthol, $C_{14}H_{13}O_2 \cdot OCH_3$ und Ostruthin, $C_{18}H_{20}O_3$ im Rhizom von Peucedanum Ostruthium[3], von den Bitterstoffen das Pikrotoxin und Derrin (s. d.) und viele andere.[4]

Die Pfeilgifte sind nur zum Teil chemisch erforscht. Pfeilgiftstoffe sind das Antiarin, Strophantin, Ouabain, die Curarealkaloide, Aconitin, das Hämantin, Erythrophlein (s. d.). Nach Lewin[5] gehören hierher noch die Herzgifte Echujin, Calotropin und Lunasin. Echujin ist der wirksame Bestandteil (Glukosid) des Echujagiftes von Adenium Boehmianum (Südwestafrika), das Calotropin jenes der Milch von Calotropis procera, die in Afrika ebenfalls als Pfeilgift dient. Lunasin ist ein Alkaloid, aus der Bastschichte einer philippinischen Rutacee, Rabelaisia philippensis, gewonnen.

Von den zahlreichen Pfeilgiftpflanzen seien als die verbreitetsten genannt: In Afrika dienen vielfach Euphorbiaceen zur Gewinnung von örtlich entzündenden Pfeilgiften. Zu den gefährlichsten Pfeilgiften gehören die mit Aconitum hergestellten, da diese infolge Atemlähmung töten. Am wirksamsten ist Aconitum ferox. Unter den herzlähmenden Pfeilgiften ist eines der verbreitetsten der Milchsaft von Antiaris toxicara (Ostasien), ferner das noch giftigere der ostafrikanischen Acokantheraarten (A. Schimperi, A. Ouabaio, A. abyssinica); in Afrika die verschiedenen Strophantusarten. Das bekannteste Krampfgift ist jenes von Strychnos Tieuté im malayischen Archipel, die bekanntesten Lähmungspfeilgifte jene der amerikanischen Strychnosarten (Curare).

Vermehrtem Interesse begegnen seit einigen Jahren alle jene Mittel, die spezifische Gifte gegen Insekten oder Würmer darstellen. Ein großer

1) Brandl u. Schaertel, Arch. d. Pharm. **253**. 195 (1915).

2) J. B. Mc. Nair, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1417 (1916). — **43**. 159 (1921).

3) Herzog u. Krohn, Arch. d. Pharm. **247**. 553 (1909).

4) Zusammenstellungen über Fischgifte siehe: E. Schär, Festgabe d. Deutsch. Apoth.-Vereins Straßburg 1897. — Greshoff, Batavia 1893. — Radlkofer, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss. Bd. **16**. 379 (1886).

5) L. Lewin, Die Pfeilgifte. Leipzig 1923. — Die Gifte in der Weltgeschichte. Berlin 1920. — Die Naturwissenschaften **1919**. 181.

Teil derselben ist synthetischer Art und wird in der chemischen Spezialindustrie hergestellt.

Der wirksame Bestandteil des sogenannten Insektenpulvers, der Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium ist, nach R. Yamamoto[1] ein Gemisch von wachsartigen, stickstofffreien, in organischen Solventien löslichen Estern, die bei der Verseifung unter Verlust der insektentötenden Kraft in höhere Alkohole der Formel $C_{21}H_{34}O$, F. 199° und $C_{27}H_{46}O$, F. 175—179°, sowie in Fettsäuren der Formeln $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{16}H_{32}O_2$ zerfallen. Die als Pyrethron bezeichnete Verbindung ist Hunden gegenüber unschädlich.

T. Sollmann[2] fand, daß Regenwürmer gegenüber allen anthelmintischen Substanzen empfindlich seien und sich daher gut zur Überprüfung der Wirkung eignen. Neben den alten Volksmitteln, die scharfschmeckende Stoffe enthalten, wie Pfeffer, Senf, Zwiebeln, erwiesen sich als sehr wirksam die allgemeinen Wurmmittel Aspidium, Chenopodium, ferner Santonin und Pelletierin, dann aber auch frische Kürbis- und Melonensamen, deren wasserlösliche wirksame Substanzen sich aber wie die wahren Toxine nicht kochbeständig erwiesen.

Vitamine.

Literatur[3]: H. C. Shermann u. S. L. Smith, The Vitamins. 1922.
Ragnar Berg, Die Vitamine. 1922.
W. Weitzel, Die neuentdeckten lebenswichtigen Nährstoffe, Vitamine. 1921.
B. Harrow, Vitamins, essential food factors. 1921.
W. H. Eddy, The Vitamin manual. 1921.
F. Röhmann, Über künstliche Ernährung und Vitamine. 1916.
C. Funk, Die Vitamine. 1914.

Der Name Vitamin stammt von C. Funk (1912). Er bezeichnete damit jene Substanz, die er zuerst aus Reisschalen und Hefe isoliert zu haben vermeinte und die in allen vollwertigen Nahrungsmitteln auftreten müsse, da ihr Fehlen zu Erkrankungen führe, die beim Menschen der sogenannten Beri-Beri entsprechen, bei Vögeln der experimentell leicht erzeugbaren Polyneuritis gallinarum. Die Bezeichnung Vitamin sollte andeuten, daß es sich um aminartige, dabei lebenswichtige Stoffe handle.

1) R. Yamamoto, Refer. Chem. Zentralbl. **1920**. III. 517.

2) T. Sollmann, Journ. Pharm. Exp. Therap. **12**. 129 (1918).

3) Unter den sehr zahlreichen zusammenfassenden Aufsätzen in Zeitschriften sei erwähnt: F. Hofmeister, Ergebnisse der Physiolog. **16**. 1. 510 (1918). Die Original-Literatur ist sehr umfangreich. Die ältere Literatur umfaßte bis Ende 1913 bei C. Funk nahezu 500 Arbeiten. Die neuere Literatur findet man hauptsächlich in den Zeitschriften: Journ. of Biolog. Chem. (Th. B. Osborne u. Mendel, Mc. Collum, C. Funk, A. F. Hess, E. B. Hart und Steenbock, R. A. Dutcher, C. O. Johns und A. J. Finks, B. Sure u. a.). — Biochem. Journ. (J. C. Drummond, A. Harden, S. S. Zilva, C. Funk). — Biochem. Zeitschr. (Fr. Hofmeister, H. Aron, S. Fränkel). — Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. (E. Abderhalden). — Journ. of Physiol. (C. Funk). — Zeitschr. f. physiol. Chem. (C. Funk, W. R. Hess, H. Euler).

Die großen Hoffnungen, die man auf die ersten Publikationen von C. Funk, sowie auf jene von Suzuki und seinen Mitarbeitern (1912) setzte, gingen nur zum Teil in Erfüllung. Die Angaben der genannten Forscher über die von ihnen isolierten wirksamen lebenswichtigen Stoffe bestätigten sich nicht, und ebensowenig vermochten die zahlreichen Forscher, die sich innerhalb der folgenden 10 Jahre mit der Isolierung und chemischen Charakterisierung der sogenannten Vitamine befaßten, ein positives Resultat zu erzielen. Um so größer waren die Erfolge, die insbesondere amerikanische und englische Forscher auf ernährungsphysiologischem Gebiete seither davontrugen.

So sind heute die Vitamine einzig in ihrer Wirkungsweise bekannt und zu definieren. Man unterscheidet jetzt drei solcher Stoffe, die man nach dem Vorschlag der Amerikaner als Vitamin A, B und C bezeichnet, während weitere Vitamine oder definierbare Vitaminkomponenten im Augenblicke noch strittig sind.

Wiewohl nur die ernährungsphysiologischen Ergebnisse der Vitaminforschung von bleibender Bedeutung sind, müssen wir uns doch hier in der Hauptsache mit dem bisher unfruchtbar gebliebenen chemischen Teile derselben beschäftigen. Immerhin kann ein, wenn auch nur kurzes Eingehen auf die Problemstellung und die wichtigsten ernährungsphysiologischen Erfahrungen auf diesem heute allgemein interessierenden, wichtigen Gebiete nicht umgangen werden.

Das Jahr 1912 bildet nur insofern einen Wendepunkt in der modernen Ernährungsphysiologie, als die vermeintliche Entdeckung jener lebenswichtigen Stoffe einen solchen Eifer erweckte, daß eine große Anzahl von Laboratorien die aufgeworfenen Fragen experimentell zu verfolgen begann. Tatsächlich hatte man schon vorher in den beiden Richtungen, die auch heute noch hauptsächlich beschritten werden, mit wachsenden Erfolgen gearbeitet: einmal in der Aufklärung der Ursachen der jetzt als Avitaminosen bezeichneten Krankheiten wie Beri-Beri, Skorbut, Rachitis, Pellagra usw., dann in den ernährungsphysiologischen Versuchen mit künstlichen Nahrungsgemischen. Auf letzterem Gebiete hatten besonders die amerikanischen Laboratorien schon vor dem Kriege Hervorragendes geleistet.

Diese Bemühungen sind durch den Krieg noch verstärkt worden. In einem Ausmaße wie kaum je zuvor konnte man die Auswirkungen solcher Avitaminosen, wie man mit Funk jene durch zu einseitige Ernährung hervorgerufenen Ausfallerscheinungen und Krankheiten nennt, studieren. Denn es war weniger das Fehlen von calorienliefernden Nahrungsmitteln überhaupt, als jenes gewisser hochwertiger Anteile, wie namentlich der Butter und anderer Fette, die im Gegensatze zu früheren Zeiten der Belagerungen und der Hungersnöte fehlten. Die systematische

Verfolgung aller dieser Probleme erfordert aber große Mittel, wie sie vor allem den amerikanischen Laboratorien zur Verfügung stehen.

Die Beri-Beri- (japanisch Kakke-) Krankheit trat endemisch besonders in Japan, auf den Philippinen und auf der malayischen Halbinsel auf. Die Ursache dieser merkwürdigen Erkrankung mit ihren rätselhaften, mannigfaltigen Symptomen blieb längere Zeit vollkommen unklar. Erst Wernich (1878) und van Leent (1880) lenkten die Aufmerksamkeit auf den Parallelismus zwischen der Ausbreitung der Beri-Beri und der einseitigen Reiskost. Darauf gelang es bereits im Jahre 1882, die Beri-Beri aus der japanischen Marine so gut wie vollkommen zum Verschwinden zu bringen, als man auf Vorschlag Takakis eine weit abwechslungsreichere Kost einführte. So konnte man sich wie mit einem Schlage von einer verheerenden Krankheit befreien, die damals um so mehr um sich griff, als die Einführung moderner europäischer Reispoliermaschinen das Reiskorn viel vollkommener von den äußeren Schichten, Fruchthäutchen und Keimling, befreite, als es die alten einheimischen Handmühlen besorgten.

Später gelang es auch mit Sicherheit festzustellen (Eijkman 1897), daß die Entfernung des sogenannten Silberhäutchens des Reiskorns beim Reisschälen die Ursache der Erkrankungen sei. Der holländische Arzt Eijkman war es auch, der im gleichen Jahre beobachtete, daß auch Hühner und Tauben, die mit den Resten der beri-beri-verursachenden Gefangenenkost gefüttert wurden, erkrankten. Seither experimentierte man besonders mit Tauben weiter. Man fand, daß kleine Mengen der das Silberhäutchen enthaltenden Reiskleie hervorragend kurativ wirkten, ohne eine befriedigende Erklärung zu finden. Eijkman stellte auch die heilende Wirkung von Extrakten der Kleie fest.

Man begann nun nach heilenden Substanzen in der Kleie zu suchen. Fraser und Stanton (1900) erkannten, daß die kurative Substanz alkohollöslich sein müsse, legten dann aber in der Folge das Hauptgewicht auf den Phosphormangel des geschälten Reiskorns. Schaumann (1908) verfocht dann die Anschauung, daß die Beri-Beri durch den Mangel an organischem Phosphor bedingt sei. Obwohl die weiteren Untersuchungen diese Anschauungen nicht unterstützten, blieb diese Theorie einige Jahre hindurch die maßgebendste.

Im Jahre 1911 begann C. Funk systematische chemische Untersuchungen über die Natur der beri-beri-heilenden Substanz anzustellen. Man wußte bisher nur, daß der fragliche Stoff durch Erhitzen auf 130° zerstört werde (Shiga und Kusama, 1911), daß er wasser- und alkohollöslich sowie dialysierbar sei. Cooper und Funk wiesen nun nach, daß die Verbindung kein Eiweißstoff sei, durch das Basenfällungsmittel Phosphorwolframsäure gefällt werde und völlig phosphorfreie wirksame Lösungen derselben gewonnen werden können. Damit mußte die Phosphor-

theorie der Beri-Beri aufgegeben werden. Da aber der geschälte Reis im Gegensatz zum phosphorreichen Keimling und der Reiskleie ein äußerst phosphorarmes Nahrungsmittel darstellt, so ist auch heute noch der Phosphorgehalt ein gutes Kriterium zur Beurteilung des Reises auf seinen Gehalt an „Silberhaut" bzw. an beri-beri-heilenden Faktoren.[1]

Aus dem mit salzsäurehaltigem Alkohol gewonnenen Extrakt von Reiskleie erhielt Funk die wirksame Substanz aus den mit Silbernitrat und Baryt fällbaren Anteilen der Basen. Die in Form von Nadeln isolierte Substanz schmolz bei 233°. Sie wurde erst für das Nitrat einer Base $C_{17}H_{18}NO_4$ gehalten, dann für die freie Base der Formel $C_{17}H_{20}N_2O_7$. Sie konnte dann auch aus Hefe sowie aus tierischem Material (Milch, Ochsenhirn, Leim) gewonnen werden. (Die heilende Wirkung der Hefe gegen Beri-Beri erkannte Schaumann 1910.) Die Isolierung aus Hefe gelang sowohl aus einem mit Schwefelsäure hydrolisierten, wie aus einem nichthydrolisierten alkoholischen Extrakt. Im ersteren Fall wurden 0,6 g aus 75 kg Hefe gewonnen. Die Verbindung wurde als Pyrimidinderivat angesehen.

Gleichzeitig erhielten Suzuki und seine Mitarbeiter[2] aus dem alkoholischen Extrakt der Reiskleie ihr Oryzanin. Sie glaubten aus der Rohsubstanz (Rohoryzanin) mittels Pikrinsäure eine kleine Menge der reinen Verbindung abgeschieden zu haben. Das Rohoryzanin, welches allein analysiert werden konnte, wurde als eine zusammengesetzte Verbindung beschrieben, die bei der Hydrolyse unter Verlust ihrer heilenden Wirkung die folgenden Produkte lieferte: 30 % Nicotinsäure, 30 % Cholin, 23 % Traubenzucker, 10 % zweier stickstoffhaltiger Säuren und etwas harzige Zersetzungsprodukte. Bald konnte gezeigt werden (Suzuki und Matsunaga, 1913), daß die Nicotinsäure in der Reiskleie im freien Zustand auftrete. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß jenes Rohoryzanin ein Gemisch gewesen ist mit wechselnden Mengen von freiem Cholin und Nicotinsäure. Die Untersuchungen der japanischen Forscher sind nicht fortgesetzt worden. Sie scheinen selbst den von ihnen beschriebenen Verbindungen, auch den fraglichen stickstoffhaltigen Säuren keine Bedeutung für das Vitaminproblem mehr beizumessen.

Im Gegensatz zu der Angabe der japanischen Forscher fand Funk, daß die heilende Wirkung auch nach der Hydrolyse erhalten bleibe. Sie käme somit einer nichtzusammengesetzten Verbindung zu, die allerdings in der Hefe in Form einer zusammengesetzten Verbindung primär auftreten könnte. Aus nichthydrolysierter Hefe erhielt Funk aber nur 0,05 g der fraglichen Substanz (aus 100 kg Hefe). Funk zeigte weiter, daß

1) Nach J. F. A. Pool, Pharm. Weekbl. **59**. 1079, 1922, genügt hierfür schon die Aschenbestimmung, da die Asche zur Hälfte etwa aus P_2O_5 besteht.

2) Suzuki, Shimamura und Odake, Biochem. Zeitschr. **43**. 89 (1912). — Suzuki, D.R.P. 266211 (1913).

einige Pyrimidinderivate, sowie das im Reis auftretende Allantoin, ferner Nucleinsäuren eine dem Vitamin ähnliche Wirkung hervorrufen, ohne indessen dauernde Heilungen zu ermöglichen. Auch gewisse alkoholische Extrakte (Phosphatidfraktionen) fand Funk wirksam, was er durch die Anwesenheit von Nucleinsäurederivaten als Verunreinigungen erklärte. Später stellte Funk größere Mengen der fraglichen Substanz dar; aus 100 kg Hefe 2,5 g, aus 380 kg Reiskleie 1,8 g. Die gewonnenen Produkte erwiesen sich nicht als einheitlich. Das aus Hefe gewonnene Präparat sollte 3 Verbindungen enthalten, deren Formel wie folgt angegeben wurden: $C_{24}H_{19}N_5O_9$ bzw. $C_{26}H_{21}N_5O_9$, $C_{23}H_{18}N_4O_7$ oder $C_{29}H_{23}N_5O_9$ und schließlich $C_6H_5NO_2$. Diese letztere Verbindung vom Schmelzpunkt 235° sollte mit Nicotinsäure identisch sein, eine Angabe, die unseres Wissens für Hefe seither nicht bestätigt wurde.

Die aus Reisschalen gewonnenen Präparate konnten aufgeteilt werden in eine Verbindung der Formel $C_{26}H_{20}N_4O_9$, F. 233°, und in Nicotinsäure, die bereits Suzuki (s. oben) in Reiskleie nachgewiesen hatte. Zunächst wurde nur für die Nicotinsäure und die Verbindung C_{29} ... zugegeben, daß sie keine antineuritische Wirkung hätten. Später mußten aber Drummond und Funk (1914) einsehen, daß die Isolierung irgendwelcher chemisch definierbarer Verbindungen von kurativem Werte gegen Beri-Beri aus Reisschalen nicht gelungen sei. Sie fanden in der Basenfällung nur Cholin, Nicotinsäure, Betain, Adenin, Guanin, vielleicht auch Guanidin.

Nicht glücklicher waren andere Forscher, die ebenfalls wirksame Präparate in Händen hatten, die aber ebenfalls die Erfahrung machen mußten, daß sich deren Wirksamkeit in dem Maße verringerte, als man die einzelnen Komponenten zu trennen suchte, so daß die schließlich als einheitlich angesehenen Verbindungen ohne Wirkung sich erwiesen. Diese Untersuchungen bezogen sich zunächst auf das eigentliche Vitamin, d. h. jene am leichtesten nachweisbare Substanz, die so prompt die nervösen Ercheinungen an polyneuritischen Vögeln zum Verschwinden brachte und die man später als Vitamin B bezeichnete.

Von pflanzenchemischem[1] Interesse sind unter diesen Versuchen die folgenden: Gryns, welcher übrigens der erste war (1909), der sich in klarer Weise darüber aussprach, daß die Beri-Beri durch das Fehlen von bestimmten Stoffen verursacht werde, die für den Stoffwechsel des (peripheren) Nervensystems unentbehrlich sind, fand in den Katjang-hidjoe-Bohnen ein der Reiskleie in der kurativen Wirkung nahestehendes Heilmittel. D. J. Hulshoff-Pol (1910) isolierte aus diesen Bohnen (Phaseolus

1) Eine nicht analysierte Verbindung, die ebenfalls Polyneuritis heilen sollte, erhielt Miss Cooper (1913) in weißen Kristallen aus alkoholischen Extrakten tierischer Organe (Pferdefleisch, Ochsenherz usw.).

radiatus) eine Verbindung, die er X-Säure nannte. Sie wurde später[1] als heilend gegenüber Polyneuritis und Beri-Beri beschrieben. Sie wurde nicht analysiert, muß aber nach der Beschreibung saure Eigenschaften besitzen.[2] Sie soll allerdings geringeren Heilwert als die entsprechende Bohnenmenge besitzen.

Aus Hefe gewannen Edie und Simpson (1912) das Torulin, eine „antineuritische Base", der sie die Zusammensetzung $C_7H_{16}NO_2(HNO_3)$ oder $N(CH_3)_3 \cdot C_4H_7O_2 \cdot HNO_3$ zusprachen.

Aus einer Untersuchung von K. Sugiura (1919) ist von Interesse die Angabe, er habe in den Extrakten aus Möhren unter anderem auch Harnsäure gefunden. Aus Hefe will er eine kristallisierende Verbindung gewonnen haben, die aber nur im Falle der sich schnell entwickelnden Tauben-Polyneuritis heilend wirkte. Myers und Voegtlin (1920) erhielten aus Hefe ein Präparat, das nur in unreiner Form wirksam war. Sie nehmen an, daß die Mutterlauge der unwirksamen Kristalle eine histaminähnliche Substanz enthalte. Auch A. Seidell (1921) gibt an, eine dem Histidin verwandte Base neben Adenin aus konzentrierten Vitaminlösungen gewonnen zu haben. Auch er konstatiert den Verlust der Wirksamkeit beim Versuche der Isolierung und vermutet, daß dies mit dem Gehalt an Salpetersäure zusammenhängt, da die Basen infolge der Gewinnungsart (Fällung durch $AgNO_3$) als Nitrate isoliert werden. S. Fränkel und seine Mitarbeiter (1920, 1922) suchten zu reinen Vitaminpräparaten zu gelangen, indem sie als Kriterium der Reinheit die Stärke der gärungsbeschleunigenden Wirkung derselben benutzten.

Fr. Hofmeister und M. Tanaka[3] haben nochmals große Mengen Reiskleie auf ihre alkaloidischen Bestandteile untersucht und haben sich dabei der Jodwismutkaliummethode bedient in der Hoffnung, so die Adsorption der wirksamen Substanz an gewisse Niederschläge umgehen zu können. Sie erhielten in dem, was wir die „Betainfraktion"[4] nennen, eine Verbindung, die sie als Oridin bezeichnen und welche als isomer mit Glykokoll-Betain und Valinbetain, $C_5H_{11}NO_2$, erkannt wurde. Die Verbindung gibt auch Pyridin- und Pyrrolreaktion und ist unseres Erachtens nichts anderes als ein Gemisch der drei verbreitetsten Betaine Glykokoll-Betain, Trigonellin und Stachydrin, bei vorwiegendem gewöhnlichem

1) D. J. Hulshoff-Pol, Journ. of Physiol. **51**. 432 (1917).

2) Man hat C. Funk mit Recht vorgeworfen, er habe mit der Bezeichnung Vitamine den basischen Charakter von Stoffen behauptet, über deren chemische Natur sich noch nichts Bestimmtes sagen lasse. Wohl mit Rücksicht auf die neuere Entwicklung der Vitaminfrage, die weitere „Ergänzungsstoffe" kennenlernen ließ, deren Amincharakter problematischer als jener des Beri-Beri-Vitamins ist, sagt Funk nunmehr (1921), die Bezeichnung Vitamin sei aus „euphonischen Gründen" gewählt worden und solle nicht die basische Natur bezeichnen.

3) Fr. Hofmeister und M. Tanaka, Biochem. Zeitschr. **103**. 218 (1920).

4) Siehe G. Trier in Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden Abt. I, Teil 7 (1921).

Betain (Glykokoll-Betain). Hofmeister vermutet in der erhaltenen Substanz ein Dioxypyridin. Das Rohprodukt verlor auch hier bei der Überführung in analysenreine Substanz seine heilende Wirkung. Da Adsorption hier nicht in Frage kommen soll, wäre nach Hofmeister entweder zu denken, daß die wirksame Substanz als Beimengung vorhanden war und bei der Reinigung entfernt wurde, oder daß die analysierte Substanz tatsächlich das Antineuritin sei, aber infolge der Prozeduren seine Wirksamkeit verlor. „Die letztere Annahme würde annähernd einer von Williams (1916) geäußerten Vermutung entsprechen. Williams glaubte nämlich beobachtet zu haben, daß Lösungen von α-Oxypyridin, 2, 4, 6-Trioxypyridin und 2, 3, 4-Trioxypyridin, wenn frisch bereitet, bei beri-beri-kranken Tauben ausgesprochene Heilwirkung entfalten, nicht aber nach 5—6tägigem Stehen oder nach dem Kochen. Er vermutet, daß beim Beri-Beri-Vitamin Ähnliches vorliegt. Indessen haben Harden und Zilva (1917) Williams Angaben über die Wirkung des α-Oxypyridins nicht bestätigen können."

Seit der Auffindung der Nicotinsäure in der Reiskleie hat man von recht verschiedener Seite immer wieder an Pyridinderivate als Träger der so merkwürdigen vitaminen Wirkungen gedacht. Diese Meinung ist noch gefördert worden durch eine in der ersten Zeit der Vitaminforschung von Funk publizierte Arbeit[1], deren irrige Folgerungen auch hier[2] besprochen werden sollen.

Da der Zitronensaft als wirksamstes Mittel gegen den Skorbut des Menschen schon lange bekannt war, untersuchte Funk auch diesen auf Basen von skorbutheilender Wirkung. Er glaubte, bei der üblichen Fraktionierung „einige neue stickstoffhaltige Substanzen" nachgewiesen zu haben. Er konnte aber selbst bei Anwendung von 400 Litern Zitronensaft nur Spuren der Verbindungen erhalten. Eine dieser Substanzen soll der Formel $C_6H_7N_5O_2$ entsprechen und ein Purinderivat sein, obwohl es keine der für diese Substanzen charakteristischen Reaktionen liefert. In der sogenannten Pyrimidinfraktion wird eine Verbindung der Formel $C_9H_{18}N_2O_6$ angegeben. Für die Einheitlichkeit dieser Substanzen spricht aber keinerlei Umstand. Schließlich will Funk in der letzten Fraktion eine Verbindung erhalten haben, die er für einheitlich ansah und der als Platinsalz die Formel $(C_8H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$ zukommen sollte. Er sprach auch die Vermutung aus, daß es sich um das Piperidomethylessigsäurebetain handeln könne, das von v. Braun (1908) künstlich dargestellt worden war. Muß schon diese Annahme befremden, da eine solche Verbindung ohne jede Analogie im ganzen Pflanzenreiche wäre, so ist weiter

1) C. Funk, Biochem. Journ. **7**. 81 (1913). — Die Vitamine S. 79 (1914).

2) G. Trier, Die Naturwissenschaften, **1916**, S. 701. — Handb. d. biolog. Arbmeth., Abt. I, Teil 7, S. 528.

zu sagen, daß die „Cholinfraktion“ des Zitronensaftes, aus welcher dieses Platinsalz isoliert wurde, Stachydrin und Cholin wahrscheinlich neben noch anderen Basen enthält. Man kann dies mit Bestimmtheit behaupten, da Stachydrin und Cholin bei der Untersuchuug von 1,5 kg Zitronenschalen nachgewiesen wurde (Yoshimura und Trier, 1912), weil betainführende Pflanzen die Betaine in allen Teilen führen und weil Cholin schließlich in allen pflanzlichen Extrakten auftritt (E. Schulze und Trier, 1913).

Da die Betaine nach den gebräuchlichen Methoden der Trennung und Isolierung der Basen in der letzten Fraktion zurückbleiben, kamen sie wiederholt in den Verdacht, die Träger der antineuritischen Heilwirkung zu sein, da sich diese mehr oder minder ausgeprägt bis in die letzten Basenfraktionen erhielt. Als man aber nun dazu überging, einheitliche Verbindungen auf ihre kurativen Eigenschaften gegen die Vogelpolyneuritis und Beri-Beri zu prüfen, wurde ihre Indifferenz erwiesen. Ebenso ist für keinerlei Pyridin- oder Piperidinderivat seine Notwendigkeit für die Ernährung festgestellt worden. Wiewohl manche Pflanzen Pyridinverbindungen als spezifische Inhaltsstoffe ausbilden (Alkaloide), so ist auch heute noch kein Fall bekannt, daß solche Verbindungen als wesentliche Bestandteile höhermolekularer Plasmabestandteile oder als lebenswichtige einfache, freie Verbindungen im Pflanzen- oder Tierkörper nachzuweisen wären. Das Auftreten der Nicotinsäure widerspricht dem nicht. Es ist vom Verfasser schon vor Auffindung der Nicotinsäure in der Reiskleie die Bildung derselben bzw. ihres Betains des Trigonellins im Pflanzenkörper aus umgeformten Eiweißbausteinen einer ausführlichen Erwägung unterzogen worden. (Über einfache Pflanzenbasen usw. S. 70.)

Auch hinsichtlich anderer Verbindungen als der Pyridinbasen ist von Williams (siehe oben) angenommen worden, daß der Verlust ihrer antineuritischen Wirkung auf einer besonderen Art von Isomerisierung beruhe. So haben Williams und Seidell (1916) aus autolysierter Hefe ein Präparat in Kristallform erhalten, das im frischen Zustande vitamine Wirkungen entfaltete, diese Eigenschaften bei Reinigungsversuchen aber verlor, um sie durch gewisse Operationen, wie Behandeln mit Säure, wieder zu gewinnen. Die so behandelte Verbindung erwies sich als Adenin. Aber Voegtlin und White (1916) konnten eine solche Umwandlung des Adenins keineswegs bestätigen. Williams (1917) will auch für das gewöhnliche Glykokoll-Betain, aber nur in seiner Anhydridform, eine heilende Wirkung konstatiert haben, was schon deshalb unglaubwürdig erscheint, weil die Betaine in Lösungen, also auch im Organismus doch nicht in ihrer Anhydridform vorhanden sein können. Williams will sogar in der betainartigen Struktur das Wesentliche der Vitaminwirkung erblicken und führt die beim Trigonellin sich niemals einstellende Heilwirkung auf die zu geringe Stabilität seiner aktiven Form

zurück. Auch die Nicotinsäure will er in einer antineuritischen und einer physiologisch indifferenten Form erhalten haben. Er glaubt auch die positiven Heilversuche C. Funks mit seinen Präparaten auf deren Gehalt an isomerer, aktiver Nicotinsäure oder deren Polymeren bzw. Derivaten beziehen zu können. Wie unbefriedigend indessen die Heilerfolge mit diesen als isomerisiert betrachteten reinen Verbindungen erschienen sein dürften, können wir wohl aus dem Umstand schließen, daß Williams auch dazu überging, an Stelle dieser wohldefinierten Verbindungen Kondensationsprodukte unbekannter Art, die er aus ihnen darstellte, auf ihre vitamine Wirkung zu prüfen. Er will mit solchen aus Oxynicotinsäure und P_2O_5 bzw. Essigsäureanhydrid bessere Erfolge gesehen haben.

Diese Isomerationstheorie hat ihre Anhänger und sie wird unter anderm auch dadurch unterstützt, daß man neuerdings tatsächlich auch unter den Aminosäuren auf eine Isomerieerscheinung wieder achtet, die ihre Ursache tatsächlich in der betainartigen Konstitution der einen Form haben dürfte. Darüber ist bereits S. 477 berichtet worden.

Auf ihre vitamine Wirkung sind allmählich sozusagen alle „Bausteine“ des Plasmas, dann aber auch viele Abkömmlinge derselben sowie die zusammengesetzten Plasmabestandteile bis hinauf zu reichen Extrakten und den unveränderten Nahrungsmitteln untersucht worden. Man hat dabei gefunden, und es ist besonders das Verdienst Abderhaldens, hier systematisch vorgegangen zu sein, daß, wiewohl man auch bei weitgehender Aufteilung der ursprünglichen Materialien an polyneuritischen Vögeln frappante Heilwirkungen zu erzielen vermag, doch eine stetige Herabsetzung der Wirkung und besonders der Dauerwirkung mit der Ausschaltung der scheinbar unwirksamen Bestandteile verbunden ist. Ehe wir aber zur Besprechung dieser Untersuchungen, bei denen das chemische Problem, nämlich die Frage nach dem stofflichen Wesen der Vitamine immer mehr in den Hintergrund tritt, übergehen, soll noch auf die interessanten Erfahrungen eingegangen werden, die sich in Verfolgung der Wirksamkeit physiologisch aktiver Stoffe auf die polyneuritischen Vögel ergaben.

Vorübergehende Heilerfolge hat bereits Miss Cooper bei Verwendung von Chinin und Cinchonin angegeben. Doch verschwand diese Wirkung, wenn die Alkaloide längere Zeit auf 125° erhitzt wurden, weshalb sie Verunreinigungen dieser Alkaloide zugesprochen wurde. Von den Alkaloiden scheint noch am besten das sekretionsanregende Pilocarpin zu wirken, doch ist auch seine Wirkung wie jene des Thyroxins oder getrockneter Schilddrüsen nie so unmittelbar wie die der Vitaminpräparate (R. A. Dutcher, 1919). Bei Verabreichung des Vitaminpräparates „Orypan“ der Ges. f. chem. Ind. in Basel wurde ein auffallender Speichelfluß beobachtet, der an die Wirkung des Pilocarpins erinnerte.

Dr. Dolberg (1916) konnte dann die sekretionsanregende Wirkung des Präparates bei parenteraler Verabreichung konstatieren, und Uhlmann[1] setzte diese Versuche mit den verschiedensten Präparaten, die ihm von der genannten Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurden, fort. Wir erfahren nur, daß diese Präparate, unter denen besonders das gereinigte Orypan viel verwendet wurde, zum Teil sicher von Cholin gereinigt wurden, so daß die beschriebenen Wirkungen nicht auf diese Base zurückgeführt werden können, die sich nach S. Fränkel[2] im „Orypan" befindet. Über die Gewinnung und die sonstigen Eigenschaften der verwendeten Vitaminpräparate wurde aber nichts mitgeteilt, so daß man nicht recht urteilen kann, wieweit sich die beschriebenen Wirkungen auf die polyneuritisch-heilenden Faktoren, also das eigentliche Vitamin beziehen. Nach Uhlmann greifen die Vitamine, d. h. die wirksamen Stoffe seiner Extrakte am parasympathischen Nervensystem an. Die Wirkung wird durch kleine Dosen Atropin aufgehoben. Die enorme Reizwirkung auf sämtliche Verdauungsdrüsen wird als eine der Hauptwirkungen der Vitamine angesehen. Sie sind auch starke Reizmittel für die glatte Muskulatur und ähneln darin Pilocarpin, Muscarin und Cholin. Intravenöse Injektion erzeugt Erweiterung der Blutgefäße und Blutdrucksenkung. Die verschiedensten Präparate aus pflanzlichen und tierischen Ausgangsmaterialien haben den gleichen pharmakologischen Effekt, allerdings in sehr ungleicher Intensität, und es scheinen die Extrakte auch der Vitaminwirkung entgegengesetzt wirkende Komponenten zu enthalten. Uhlmann nimmt an, daß für die Wirkung das Cholin selbst zwar außer Betracht fällt, daß aber das antineuritische Vitamin doch ein Derivat des Cholins oder ein naher Verwandter der Muscaringruppe sein könnte.

Gleichzeitig mit den Arbeiten Uhlmanns erschien eine Untersuchung von A. Bickel (1917) über ein neues Pflanzensekretin. Dieses wurde erhalten durch langes Kochen von Spinat mit Wasser oder noch viel reichlicher bei dessen Hydrolyse mit rauchender Salzsäure. Es wurde erst bei 140° weitgehend unwirksam gemacht. Ähnliche Sekretine wurden auch erhalten aus Eiweißhydrolysaten, wenn man diese 3—4 Stunden auf 130—180° erhitzte. Mitunter gelang die Gewinnung solcher „Hitze-Sekretine" schon, wenn man das Eiweiß vor der Hydrolyse auf höhere Temperatur erhitzte und dann hydrolysierte.[3]

Zwischen den sekretionsanregenden Extrakten, wie man sie aus Spinat nach Bickel gewinnt, und den vitaminreichen Extrakten nach Art des „Orypans" bestehen aber Unterschiede. Die von Bickel und

1) Fr. Uhlmann, Beiträge zur Pharmakologie der Vitamine. Habilitationsschrift. Bern 1918. — Zeitschr. f. Biologie **68**. 419 (1918).

2) S. Fränkel u. A. Scharf, Biochem. Zeitschr. **126**. 269 (1922).

3) A. Bickel u. C. v. Eweyk, Sitzungsber. d. Berl. Akad. **17**. 325 (1921).

Eisenhardt[1] beschriebenen Extrakte sind giftig, nach Uhlmann infolge ihres Cholingehalts, nach Eisenhardt infolge der Kalium-Magnesium-Wirkung. Sekretin wird auch nicht durch Atropin antagonistisch beeinflußt. Die Sekretine sind nach Uhlmann hauptsächlich sympathische, nicht parasympathische Reizmittel. Sekretin und Antineuritin finden C. Voegtlin und C. N. Myers (1919) ähnlich, wenn nicht identisch. Sie fanden, daß polyneuritische Tauben nach Einnahme des Vitamins reichlich Galle absondern, sie bestätigten die vermehrte Sekretion von Pankreasdrüse und Galle nach Verabreichung von Hefeextrakten; sie konnten andererseits durch Sekretinlösungen die paralytischen Symptome der Vogelneuritis zum Verschwinden bringen. Auch scheint die sekretionsanregende Substanz wie das Antineuritin in der gleichen Fraktion (Arginin-Histidin-Fraktion) aufzutreten (Eisenhardt).

Gegen die Identität von Sekretin und Antineuritin sprechen sich Anrep und Drummond (1921) sowie Cowgill (1922) aus. Letzterer verneint die Frage, ob vitaminreiche Pflanzenextrakte die Drüsen in ähnlicher Weise wie Pilocarpin erregen. Eine Erweiterung der Untersuchungen Uhlmanns brachte dagegen E. Bürgi.[2]

Da man einerseits bei den Versuchen zur Isolierung der antineuritischen Substanz immer wieder auf primäre und sekundäre Spaltungsprodukte der protoplasmatischen Substanzen stieß, andererseits pharmakologische Wirkungen bei antineuritisch wirksamen Extrakten antraf, lag die Frage nahe, ob nicht auch die einfachen Bausteine des Plasmas sowie der bisher als unwirksam gefundene Teil der biogenen Amine nicht doch bei genauerer Prüfung eine pharmokologische Reaktionsfähigkeit besäßen. Man hatte die Vitamine, wenigstens die wasserlöslichen, je auch bereits vielfach mit den sogenannten Hormonen verglichen, jenen „Botenstoffen“, die von Drüsen mit innerer Sekretion erzeugt werden und im Körper wichtige Funktionen verrichten. Im Cholin hatte man eine Verbindung kennengelernt, die „Baustein“ des Plasmas ist, da sie sich am Aufbau des Lecithins beteiligt, die ein längst studiertes, pharmakologisch wirksames Amin ist, dessen man auch immer gedenken mußte, sobald von der chemischen Zusammensetzung der angewandten antineuritischen Präparate die Rede war, und das nun auch in die kleine Gruppe der chemisch wohldefinierten Hormone aufgenommen wurde, da es nach Magnus als Anreger der Darmperistaltik zu betrachten ist.[3]

Das Cholin kann noch weniger als mancher der einfachen „Bau-

1) A. Bickel, Berl. klin. Wochenschr. **54**. 74, 552 (1917). — W. Eisenhardt, ebd. **54**. 553 (1917). — Siehe auch A. Bickel, Klin. Wochenschr. **1**. 110 (1922).

2) E. Bürgi, Deutsch. med. Wochenschr. **47**. 613 (1921).

3) Siehe auch J. W. Le Heux, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **173**. 8 (1918). — **179**. 177 (1920). — **190**. 280, 301 (1921).

steine", die auf ihre diesbezügliche Wirkung mit negativem Erfolg geprüft wurden, mit dem Antineuritin identisch sein, da es nicht einmal wie z. B. gewisse hochmolekulare Aminosäuren zu den lebensnotwendigen Verbindungen gehört, insofern es vom Tierkörper aus anderen Teilen der Nahrung, wahrscheinlich aus den Aminosäuren der Alaninreihe (Alanin, Serin, Cystin) gewonnen werden kann. Dies zeigten besonders einleuchtend die Versuche von Fingerling (1912), der Enten mit unorganische Phosphate enthaltenden Nahrungsgemischen ernährte und doch reichliche Lecithinproduktion (in den Eiern) konstatierte. Ebenso erhielten Mc. Collum, Halpin u. Drescher (1912) normale Eilecithine bei praktisch lecithinfrei ernährten Hennen.

Ein anderes Bild würde sich aber wahrscheinlich ergeben, wenn es gelänge, die dauernde Einwirkung von Gemischen scheinbar pharmakodynamisch unwirksamer Komponenten zu beobachten und zu analysieren. Hier steht man vorläufig erst vor Vermutungen oder ersten Anfängen. Gerade die wichtigsten allzualltäglichen Erscheinungen sind ihrem Wesen nach noch unbekannt, so z. B. die Ursache des Hungergefühls. Man nimmt an[1], daß die Verarmung des Blutes an „Bausteinen", also in erster Linie Aminosäuren, einen nervösen Einfluß ausübt, der sich als Hungergefühl kundgibt. Die immer wieder betonte hohe appetitanregende Wirkung der Vitaminpräparate deutet ebenfalls darauf hin, daß eine Vielheit bekannter und verbreiteter Verbindungen das Wesen der Vitaminwirkung ausmachen könnte. Ebenso sprechen die gleich näher zu beleuchtenden Arbeiten Abderhaldens dafür. Aber Bestimmtes[2] ist über diesen Gegenstand nicht bekannt. Nicht in der Analyse der antineuritischen Wirkung und der Gesamtheit der hierbei wirksamen Faktoren ist man heute viel weiter gekommen[3], sondern man hat sich vielmehr der Analyse der verschiedenen avitaminösen Ausfallserscheinungen gewidmet, um auch hier eine reiche Ernte an ernährungsphysiologischen Erfahrungen zu gewinnen. Über die Natur der bei diesen weiteren Avitaminosen fehlenden Faktoren, ihre chemische Art, ihre Einheitlichkeit oder Vielheit ist aber noch weit weniger herausgekommen, als es für das antineuritische Prinzip der Fall ist.

Der negative Ausfall der Bemühungen um die Isolierung des antineuritischen (Beri-Beri-)Vitamins und die zahlreichen Widersprüche der Stoffwechselversuche hatten in den ersten Jahren der Vitaminlehre viele Gegner geschaffen. Diese Kritik hatte ihr Gutes, denn mit der

1) L. R. Müller, Deutsch. med. Wochenschr. **1915**.

2) Siehe bei H. Freund und R. Gottlieb, Münch. med. Wochenschr. **68**. 383 (1921). — E. Abderhalden und Mitarb., Pflügers Arch. d. Physiol. **186**. 265, **187**. 243 (1921). — S. Loewe, Therap. Monatsh. **32**. 343 (1918).

3) Immerhin ist man heute soweit, einen oder zwei ständige Begleiter des antineuritischen Prinzips anzunehmen (siehe unten).

gemeinsamen Erklärung so vieler verschiedenartiger Ernährungskrankheiten, wie Beri-Beri, Rachitis, Skorbut, Barlowscher Krankheit usw. lag die Gefahr nahe, daß man auf andere mitbedingende Faktoren nicht mehr die nötige Aufmerksamkeit verwende. Es mußte für jede dieser Krankheiten ihre Natur als Avitaminose einwandfrei sichergestellt werden, so daß sich bis heute im einzelnen noch mancherlei Meinungsverschiedenheit ergibt, wenn auch die große Mehrzahl der Physiologen der besonders durch C. Funk verteidigten Anschauung über das Wesen der von ihm als Avitaminosen zusammengefaßten Erkrankungen infolge qualitativ unzureichender Ernährung beipflichtet.

Besonders verwirrend wirkte am Anfang die Tatsache, daß verschiedene Tierarten bei gleicher Ernährungsweise recht ungleiche Krankheitsbilder lieferten. So erkranken Meerschweinchen bei der gleichen Nahrung, die bei Hühnern und Tauben Polyneuritis erzeugt, an einer dem menschlichen Skorbut entsprechenden Krankheit, und sie erkranken auch, wenn man ihnen nicht enthülste, also vollständige Getreidekörner gibt. Diese Entdeckung (A. Holst und Th. Fröhlich, 1912) bildete den Ausgangspunkt für die experimentelle Skorbutforschung. Bei Verfütterung von Hafer in Körnern bleiben Tauben gesund, während Mäuse abmagern und nach längerer Zeit sterben. Ein Kostsatz, der bei anderen Tieren Rachitis erzeugt, führt bei jungen Schweinen zu Wachstumsstörungen, die der Rachitis nur ähneln. Affen erkranken bei gleicher Kost viel später an Skorbut als Meerschweinchen und lassen sich durch etwa den zehnten Teil Orangensaft schützen, als es pro kg Körpergewicht bei Meerschweinchen nötig ist. Die bei Vögeln Polyneuritis erzeugende Kost läßt bei jungen Ratten zentrale nervöse Störungen entstehen, die der „hämorrhagischen Encephalitis“ entsprechen, wie sie bei chronischen Vergiftungen durch Alkohol oder Bleisalze mitunter beobachtet wird (Fr. Hofmeister, 1922). Diese Beispiele ließen sich noch vermehren.

Kurz vor dem Aufkommen der Vitaminlehre hatte Abderhalden eine Schrift veröffentlicht: „Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier. Lösung des Problems der künstlichen Darstellung der Nahrungsstoffe.“ Berlin 1912.[1] In Überschätzung der synthetischen Fähigkeiten des Tierkörpers wurde hier die Ansicht ausgesprochen, daß es nur eine Geldfrage sei, ob man die für das Leben notwendigen Bestandteile der Nahrung in Zukunft synthetisch gewinne oder nicht, da alle Bausteine nunmehr künstlich dargestellt werden könnten. Abderhalden und Lampé (1913) kamen in Nachprüfung der Arbeiten Funks und Suzukis zu der Ansicht, daß kein zwingender Grund vorliege, solche lebenswichtige, noch wenig bekannte Stoffe wie die Vitamine in den Nahrungsmitteln anzunehmen. Sie experimentierten mit Kaninchen, Tauben und

1) Siehe auch E. Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chem. **77**. 22 (1912).

Schweinen. Kaninchen gaben mit gekochtem geschälten Reis keine Krankheitssymptome, bei Schweinen konnten sie durch Laxantia wenigstens am Anfang beseitigt werden. Auch 1915 konnten sich Abderhalden und Ewald noch nicht zur Annahme der Vitamintheorie entschließen.

Unter den namhaften Kritikern der Vitaminlehre wären noch zu nennen: H. Boruttau, E. Salkowski, F. Röhmann. Boruttau meinte (1915), daß es sich bei den Vitaminen nicht um eine Gruppe neuer, besonderer Stoffe handeln müsse, sondern es könnten nur bestimmte Radikale oder Atomgruppen sein, die noch dazu von Tierart zu Tierart und je nach Art des Futters wechseln könnten. E. Salkowski hat noch 1919 die Stoffwechselversuche der Amerikaner und jene H. Arons (1918) recht skeptisch beurteilt. Er bezweifelt, ob die Versuchstiere (Ratten) das ihnen gebotene fettfreie Futter auch wirklich in ausreichender Menge zu sich genommen hatten. Die Tiere seien oft wählerischer als der Mensch. „Nach meinen Erfahrungen muß ich ganz allgemein sagen: Hunde und Kaninchen verhungern lieber, als daß sie etwas fressen, was ihnen nicht zusagt.“ Ratten und Mäuse sind bekanntlich besondere Fettliebhaber. Nicht ohne Grund heißt es im Sprichwort: „Mit Speck fängt man Mäuse.“ Es sei schwer Ratten zu kontrollieren. Die Beurteilung nach dem Körpergewicht kann zu Fehlschlüssen Veranlassung geben. Schon Voit habe bemerkt, daß Hunde trotz Unterernährung durch Zurückhalten von Wasser nicht an Gewicht verloren. „Die Unterernährung im Kriege hat vielfach in Form des Hungerödems einen traurigen Beweis für die Richtigkeit dieser Angaben auch beim Menschen gebracht.“

F. Röhmann hat sich vielleicht am entschiedensten gegen die neue Lehre ausgesprochen. Nach Röhmann ist es die biologische Minderwertigkeit gewisser Eiweißstoffe, denen eine jener Aminosäuren wie Tryptophan, Lysin oder Tyrosin fehlt, die ein Nahrungsgemisch als unzureichend erscheinen lassen. Mit vollwertigen Eiweißstoffen oder solchen, denen die fehlenden Aminosäuren, die der Tierkörper nicht selbst aufbauen, d. h. aus anderen umformen kann, zugesetzt wurden, könne man Tiere beliebig lange ernähren, auch wenn man im übrigen Gemische reiner Nährstoffe, wie Kohlenhydrate und Fette, nebst den nötigen Mineralstoffen böte. Hofmeister (1918) meint, daß die Nahrungsgemische Röhmanns doch auch jene akzessorischen Stoffe, wie Hofmeister und Oseki die Vitamine nennen, enthalten haben dürften, da einige der angewandten Materialien sicher nicht einwandfrei waren und Vitamine absorbiert enthalten haben könnten. Röhmann schloß sein Buch: „Über künstliche Ernährung und Vitamine“ (1916) mit den Worten: „Unter Benutzung des vorhandenen Beobachtungsmaterials wurde der Versuch gemacht, Krankheiten wie Beri-Beri, Pellagra und Skorbut auf die einseitige und andauernde Ernährung mit ‚unvollständigen‘ Eiweiß-

stoffen zurückzuführen, ihre Heilung und Verhütung auf die Zufuhr von ‚Ergänzungsstoffen'. Unter bestimmten Umständen sind also ‚Ergänzungsstoffe' in der Nahrung notwendig, nämlich bei der Ernährung mit unvollständigen Eiweißstoffen. Aber ‚Ergänzungsstoffe' sind prinzipiell etwas anderes als Vitamine. Sie sind nicht, wie es letztere sein sollen, allverbreitete Katalysatoren, sondern Stoffe, welche in ganz bestimmter chemischer Beziehung zu einem bestimmten Eiweißstoffe der Nahrung stehen. Ganz unbegründet ist auch die Annahme, daß das Fehlen von Vitaminen eine Ursache für die Entstehung der Rachitis und Osteomalacie sei."

Es ist recht bemerkenswert, daß sich die Kritik der Vitaminlehre fast nur gegen die Stoffwechselversuche richtete und die chemische Seite kaum berührte, während, wie wir gesehen haben, gerade auf analytisch-chemischem Gebiete Fehler geschehen sind, die hätten vermieden werden können, die Ernährungsversuche aber wenigstens im großen Ganzen das Richtige getroffen hatten und vorwärts führten. Die Aussagen der verschiedenen Forscher erscheinen weniger übereinstimmend, als sie es sind, weil sich eine einheitliche Nomenklatur noch nicht durchgesetzt hat.

Abderhalden und Schaumann[1] bezeichnen die infolge Nährschäden auftretende, mit Nervendegeneration einhergehende Krankheit nicht als „Neuritis" oder „Polyneuritis", da es sich dabei um keinen entzündlichen Vorgang handle, sondern als „alimentäre (Neuro-)Dystrophie". Die organischen Basen, die im Gefolge der alimentären Dystrophie auftretende Störungen und Ausfallerscheinungen nervöser Art zu beseitigen vermögen, werden Eutonine, d. h. nervenstärkende Stoffe, genannt. Als Sammelname für alle die zum großen Teil noch sehr wenig oder doch nicht genauer bekannten Nahrungsbestandteile, die außer den bekannten Nährstoffen (Kohlenhydraten, Eiweiß, Fetten, anorganischen Salzen) die Vollwertigkeit der Nahrung bedingen, gebrauchen sie den Ausdruck Nutramine. Während also Eutonin die Namen Vitamin, antineuritisches Prinzip, Oryzanin usw. ersetzen soll, ist Nutramin gleichbedeutend mit „akzessorische Nährstoffe", Ergänzungsstoffe, accessory factors. Auch Abderhalden und Schaumann denken in erster Linie an Verbindungen der Betain-Cholin-Gruppe. Sie heben hervor, daß sich die Wirkung der Vitamine oder Eutonine in der Hauptsache auf die Beseitigung der nervösen Symptome beschränkt. „Der Einfluß, den sie auf den Stoffwechsel üben, ist keineswegs demjenigen zu vergleichen, welcher den Ausgangsprodukten (Hefe, Reiskleie usw.) zukommt. Vitamin allein als Zusatz zu einem insuffizienten Nahrungsmittel, wie z. B. geschliffenem Reis, vermag die so ernährten Versuchstiere nicht am Leben

1) Abderhalden und Schaumann, Pflügers Archiv f. d. ges. Physiolog. **172**. 1—274 (1918). — Siehe auch Abderhalden, ebd. **178**. 260 (1920).

zu erhalten. Sie gehen alle nach längerer derartiger Fütterung mit Vitaminzufuhr unter starker Abmagerung und zuweilen auch unter Auftreten nervöser Störungen zugrunde."

„Es spricht alles dagegen, daß sich die Eutonine als solche, d. h. in freiem Zustande in einer den momentanen Bedarf wesentlich übersteigenden Menge im tierischen Organismus finden." In den vegetabilischen Lebensmitteln, also in den pflanzlichen Organen seien sie in der Hauptsache, vielleicht überhaupt nur in Form von komplexen Verbindungen enthalten. „Vieles spricht dafür, daß die Verhältnisse im tierischen Organismus ähnliche sind und daß immer nur kleine, dem zeitweiligen Bedürfnisse angemessene Mengen abgespalten werden." Die Eutonine werden deshalb auch den Inkreten, so nennt Abderhalden die Hormone, an die Seite gestellt.

Als Muttersubstanzen der Vitamine kommen nach Abderhalden und Schaumann in erster Linie die phosphorhaltigen zusammengesetzten Zellbestandteile in Betracht und unter diesen in erster Reihe wieder die Phosphatide. Es wird beklagt, daß deren Erforschung nicht recht vorwärts gekommen ist. „Als bedeutungsvoll könnte man es bezeichnen, daß es vorzüglich Phosphatide und Nukleine zu sein scheinen, denen eine so große Wirksamkeit gegen die bei der alimentären Dystrophie auftretenden Stoffwechselstörungen zukommt. Die in den Molekülen dieser Substanzen zusammengefügten heterogenen Bausteine, die den verschiedensten am Aufbau und Betriebe der Zellen beteiligten Gruppen (Kohlenhydrate, Fette, Eiweißkörper, Phosphorverbindungen usw.) entnommen sind, sowie die hierdurch ermöglichte große, durch Verschiedenartigkeit des Aufbaues und der Kombinationen ermöglichte Mannigfaltigkeit lassen diese Verbindungen ja auch für die verschiedensten Funktionen und für die Vermittlerrollen als besonders geeignet erscheinen."

Es werden dann die Wirkungen verschiedener Extrakte beschrieben, die aus hydrolysierter Hefe gewonnen wurden. Die Fraktionierung dieser Extrakte ist aber augenscheinlich keine glückliche gewesen. Es wird nach Eutoninen gesucht, an Stelle antineuritisch oder antidystrophisch wirksamer Basen aber als bemerkenswerte Verbindung ein Amin gefunden, das als Aschamin (Abderhalden-Schaumann-Amin) bezeichnet wird und welches die Forscher als Dimethylpropenylamin ansehen. Der Verfasser hält diese Ansicht für irrig. Es liegt kein Grund vor, in der oft untersuchten Cholinfraktion der Hefe ein derartig irreguläres Amin anzunehmen. Die Tatsache, daß das gewöhnliche Betain (Glykokoll-Betain) gleichzeitig in mehreren Fraktionen gefunden wurde, bestätigt, daß die verwandten Basentrennungsmethoden den üblichen unterlegen waren, und somit dürfte auch die Gewinnung von Platinsalzen in dem Anteil, in welchem die fragliche Base nachgewiesen worden sein soll, zu keinen einheitlichen Verbindungen geführt haben. Auch die mikroanalytisch

festgestellte Anwesenheit von zwei Methylgruppen spricht gegen die obige Annahme, da Dimethylpropenylamin wohl drei Alkyle liefern müßte.

Auch die ältere Vergiftungstheorie ist wieder geprüft, aber als unhaltbar zurückgewiesen worden. Die Besserung des Befindens der Versuchstiere nach Zufügung von Ricinusöl sollte dafür sprechen, daß infolge der Obstipation schädliche Stoffwechselprodukte sich angehäuft hätten. Maurer (1909) hatte die krankmachende Substanz für ein giftiges Gärungsprodukt der Reisstärke angesehen und dachte dabei in erster Linie an Oxalsäure. Andere sprachen von Bakteriengiften, ferner wurden Milchsäure und Alkohol als schädliche Gärungsprodukte der Stärke in Betracht gezogen. Diese unwahrscheinlichen Angaben wurden zudem noch experimentell entkräftet. Die Versuche mit Alkoholgaben, die zu keiner Neuritis bei Hühnern führten (Vedder, 1912), bzw. die die durch avitaminöse Ernährung herbeigeführte Neuritis bei Tauben nicht beschleunigten (Cooper, 1913), haben deshalb einiges Interesse, weil man auch eine, allerdings nicht häufige Alkohol-Polyneuritis, im Gefolge des chronischen Alkoholismus, beim Menschen kennt. Es ist aber keineswegs ausgeschlossen, daß Verstopfungen, Blähungen, irreguläre Darmgärungen bei den verschiedenen Avitaminosen einen Begleitfaktor von mehr oder minderer Bedeutung bilden. Ein solcher oft auch gegen die Vitamintheorie überhaupt ausgespielter Begleitfaktor ist die Acidosis, die Säureanhäufung.

Auf eine solche Acidosis führen z. B. Morgen und Berger (1915) auch die Erscheinung zurück, daß Kaninchen bei ausschließlicher Haferernährung fortgesetzt an Gewicht abnehmen und schließlich eingingen. Der Mangel an basischen mineralischen Stoffen soll zur Folge haben, daß die im Eiweiß- und Phosphatstoffwechsel gebildete Schwefel- und Phosphorsäure nicht ausreichend neutralisiert werde.[1] Der Hafer ist auch sehr arm an löslichen organischen Basen. Der Verfasser fand kleine Mengen Cholin und Glykokoll-Betain. Man hatte früher im Hafer eine besondere Substanz vermutet, das Avenin, dem Samson 1883 die Formel $C_{56}H_{21}NO_{18}$ gab, dem man die anregende Wirkung des Hafers auf die Pferde zuschrieb. Schon Wrampelmeyer (1889) und E. Schulze (1896) konnten diese Anschauung widerlegen. Ersterer hatte bei Anwendung zu geringen Ausgangsmaterials überhaupt keine Basen angetroffen.

Die Ergänzungsstoffe im Sinne Röhmanns, nämlich jene Eiweißaminosäuren mit längeren Kohlenstoffketten, die der Tierkörper sich nicht anders als durch Vermittlung der synthetisierenden Pflanzenzelle beschaffen kann, sind also Pflanzenstoffe par excellence. Aber auch das, was man Vitamine nennt, dürfte nach allen Erfahrungen nur im Pflanzen-

1) Auch C. Funk fand bei ausschließlicher Haferkost (Kaninchen), daß wohl Natriumbicarbonat, nicht aber Vitaminpräparate in diesem Falle heilend wirkten.

reich primär gebildet werden. Hierzu einige Belege: „Vom tierischen Organismus können die Vitamine wahrscheinlich nicht gebildet und auch nur in geringem Maße gespeichert werden.“ (Abderhalden, 1922.) Es scheint, daß die antineuritische Substanz den Tierkörper wenigstens teilweise unverändert verläßt, denn Gaglio (1920) konnte bei polyneuritischen Tauben mit wenigen ccm Menschenharn, Curatolo (1921) mit Kaninchenharn die Symptome zum Verschwinden bringen. Der Vitamingehalt des Fleisches, besonders aber der Milch ist von der Ernährung, d. h. der Art der Pflanzenkost sehr abhängig, so daß bei ungeeigneter Trockenfütterung der Gehalt der Milch bis auf Null sinken kann.

Es sind vornehmlich oder ausschließlich die grünen Zellen, die die Vitamine produzieren, denn meist sind die grünen Pflanzenteile reicher als die nichtgrünen, z. B. auch grüne Erbsen reicher an Vitaminen als gelbe. Vom fettlöslichen Vitamin (siehe unten) geben Coward und Drummond[1] an, daß es nicht bei der Keimung bei Lichtabschluß entstehe, wohl aber in den grünen Blättern. Dieses Vitamin findet man daher auch nur in verhältnismäßig geringer Menge in den so fettreichen Nüssen, da es offenbar in den ruhenden Geweben spärlich gespeichert wird. Nach Weil, Mouriquand und Péronnet (1918) bildet sich die antiskorbutische Substanz erst während der Entwicklung der Pflanze, nicht aber in den allerersten Tagen der Keimung, da drei Tage lang gekeimte Hafer- und Gerstensamen bei skorbutkranken Meerschweinchen nur das Leben verlängern können, aber die Skorbutsymptome nicht zum Verschwinden bringen.

Selbst die Hefe, die als vorzüglichstes Antipolyneuritismittel gilt, ist völlig auf den Bezug ihrer Vitamine von der höheren Pflanze angewiesen. Nach Eijkman (1922) ist der Vitamingehalt der Hefe abhängig vom Nährboden, so zwar, daß auf vitaminfreiem Nährboden gezüchtete Hefe auch keine antineuritische Wirkung zeigt. Doch vermag die Hefezelle das durch Erhitzen unwirksam gemachte Antineuritin wieder zu aktivieren. Auch Harden und Zilva (1921) konnten keinerlei Heilwirkung gegen Taubenpolyneuritis bei Bierhefe, die auf einem vitaminfreien künstlichen Nährboden gezüchtet wurde, feststellen, wohl aber eine gewisse Wirksamkeit bei in gleicher Weise ernährter elliptischer Hefe.

Wenn auch die nichtgrünen, niederen Pflanzen Vitamine weder erzeugen, noch zu ihrer Entwicklung brauchen, und dies ist auch für andere Pilze und Bakterien festgestellt, so werden sie doch durch diese in ihrem Wachstum sehr angeregt. Wieweit dabei allerdings die eigentlichen Vitamine oder die in den angewandten Präparaten und Extrakten mitzugeführten weiteren Substanzen an der Wirkung beteiligt sind, wäre

1) Coward und Drummond, Biochem. Journ. **14**. 665 (1920). — **15**. 530 (1921).

noch genauer zu untersuchen. Nach A. Lumière (1920) sollen es nur die letzteren sein.

Die Wachstumsbeschleunigung der Hefe nach Zufuhr von Vitaminpräparaten ist in den letzten Jahren von mehreren Forschern zum Ausgangspunkt verschiedener Untersuchungen gemacht worden. Die Vermehrung des Hefengewichts oder die Beschleunigung der Kohlensäureentwicklung wurden zum Maß des Vitamingehalts der Präparate herangezogen.[1]

Nach C. Neuberg[2] kann man nun drei Gruppen von Stimulatoren der Gärung unterscheiden: 1. die Zwischenprodukte der Gärung, wie Brenztraubensäure, Acetaldehyd und andere Aldehyde, sowie verwandte Wasserstoff-Acceptoren, dann 2. reduzierende Substanzen wie Thioaldehyde, Disulfide, niedere Oxydstufen unorganischer Verbindungen und 3. die vitaminhaltigen Substanzen. Es wurden nun jene bekannten Verbindungen auf ihre Einwirkung auf den Verlauf der Gärung studiert, die als Bestandteile der vitaminhaltigen Extrakte in Frage kommen. Es zeigte sich, daß sowohl Purinbasen wie Nucleoside starke Stimulatoren der Gärung sind, weniger ausgesprochen die Nucleinsäuren, die offenbar erst nach Loslösung der freien Purine durch die Hefenfermente ihre Wirksamkeit entfalten. Gärungsanregung wurde ferner festgestellt für Allantoin und Harnsäure.

Mit der Frage der Gärungsanregung durch Vitamine verknüpft ist das Bios-Problem. Als Bios (Wildiers) bzw. Biosin (Derloo) wurde eine Substanz bezeichnet, die sich in der Hefe zwar befinde, aber nicht in solcher Menge neu gebildet werde, daß sie zur Vermehrung genüge. Daher genüge unorganischer Stickstoff nicht zur Ernährung, wenn nur eine geringe Anzahl Hefezellen vorhanden sind. Diese Beobachtungen des Laboratoriums von Ide sind im wesentlichen von A. Kossowicz (1903, 1906) bestätigt worden. H. Euler und P. Lindner anerkennen in ihrem Buche über die Chemie der Hefe und der Gärung (1915) noch die Verdienste Wildiers, während Pringsheim in einer Besprechung dieses Werkes darauf hinweist, daß er die Biosfrage bereits 1906 erledigt habe, da nach einer entsprechenden Anpassung an die mineralische Nährlösung es ihm gelungen sei, auch mit einzelnen Hefezellen Vermehrung und Gärung zu erzielen.

Neuerdings hat sich P. Lindner[3] wiederholt gegen die Annahme eines besonderen „Bios“ ausgesprochen. Als Ursache der Wachstums-

1) R. J. Williams, Journ. Biol. Chem. **38**. 465 (1919). — **42**. 259 (1920). — F. K. Swoboda, ebd. **44**. 531 (1920). — C. Funk u. H. E. Dubbin, ebd. **44**. 487 (1920). — W. H. Eddy u. Mitarb., ebd. **47**. 249 (1921). — S. Fränkel u. J. Hager, Biochem. Zeitschr. **129**. 189 (1922). — S. Fränkel u. A. Scharf, ebd. **126**. 227 (1922).

2) C. Neuberg, E. Reinfurth u. M. Sandberg, Biochem. Ztschr. **121**. 215 (1921).

3) P. Lindner, Zeitschr. für techn. Biolog. **7**. 79 (1919). — Ber. d. d. botan. Ges. **37**. 34 (1920).

behinderung erblickt er die Verfettung der Hefen. In der Wildierschen Lösung bzw. bei mineralischer N-Nahrung fehlt es an leicht assimilierbarem N. Die Ammoniumsalze können nur ganz allmählich zur Plasmasynthese herangezogen werden. Sie wirken so, als ob stets nur ganz geringe direkt verwertbare N-Verbindungen vorhanden wären. Je geringer nun die N-Nahrung, desto geringer auch die Sprossung, desto stärker aber die Verfettung. Gegen diese Auffassung von Lindner wendet sich Ide[1] sehr energisch. Gerade die neuesten Forschungen zur Vitaminfrage haben die damaligen Anschauungen über das Bios bestätigt. Seit 1919 sei das Bios mit dem Beri-Beri-Vitamin identisch erkannt worden oder doch von diesem nicht trennbar. Auf den Namen komme es nicht an, ob man es nun Vitamin, Bios oder Coenzym nenne. Es scheint, daß man das Biosin für identisch mit Cholin gehalten habe. Auch jetzt gibt Ide noch an, daß es sich in einer fettlöslichen Form im Lecithin befinde. Nach Mc. Donald und Mc. Collum[2] ist aber der die Hefenentwicklung fördernde Faktor von anderer Art als der antineuritische.

H. Euler[3] nennt die Vitamine Biokatalysatoren und beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit sie an der Enzymbildung beteiligt sind. Er unterscheidet in den Vitaminextrakten (Weizenkeimlinge) drei Faktoren: B I den Wachstumskatalysator, B II den Gärungsbeschleuniger und B III das gärungsbeschleunigende Coenzym der Hefe. Abderhalden[4] hat seine Untersuchungen über die Gärungsbeschleunigung dann auf die stimulierende Wirkung der Vitamine auf die Atmung tierischer Gewebe ausgedehnt. Die Gewebsatmung ist bei polyneuritischen Tauben stark herabgesetzt. Außer an antineuritischem Vitamin reichen Extrakten wirken auch viele Antiskorbutika, wie Zitronen- und Orangensaft, aber auch andere Stoffe atmungssteigernd, so Glutamin, Glutaminsäure, Prolin, Tryptophan, Valerian-, Ameisen-, Zitronen-, Wein-, Milch-, Brenztrauben-, Oxybuttersäure, Rüböl und besonders Leberthran. Zu ähnlichen Resultaten kommen W. R. Hess[5] und P. György[6]. Im Lichte dieser Untersuchungen erscheint die Wirkung der Vitamine, oder doch der antineuritischen Stoffe, verknüpft mit enzymatischen Oxydationsprozessen. Außer der Beeinflussung von Gärungs- und Atmungsenzymen hat man auch jene der Katalase beobachtet. Auch der Katalasegehalt der Gewebe ist nach A. Dutcher[7] bei polyneuritischen Vögeln stark

1) M. Ide, C. r. soc. biolog. **85**. 253 (1921). — Journ. Biol. Chem. **46**. 521 (1921).

2) Mc. Donald und Mc. Collum, ebd. **46**. 525 (1921).

3) H. v. Euler und A. Pettersen, Zeitschr. f. physiol. Chem. **114**. 4 (1921). — H. v. Euler und K. Myrbäck, ebd. **115**. 155 (1921).

4) Abderhalden, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **182**. 133 (1920). — **185**. 141 (1920) und folgende.

5) W. R. Hess, Zeitschr. f. physiol. Chem. **117**. 284 (1921).

6) P. György, Jahrb. f. Kinderheilk. **94**. 55 (1921).

7) A. Dutcher, Journ. biolog. Chem. **36**. 63, 547 (1918).

herabgesetzt und wird durch antineuritische Vitaminextrakte aktiviert.

A. Tschirch[1] will in den Vitaminen eine neue Gruppe von Enzymen sehen. Er nennt sie Kyklokleiasen, d. h. Ringschließer, und stellt sich vor, daß ihnen die Aufgabe zufalle, den Tierkörper zu befähigen, aus aliphatischen Aminosäuren die cyklischen Pyrimidin- und Purinbasen aufzubauen. Er gibt auch eine Beschreibung und Einteilung der pflanzlichen Hormone[2], indem er gewisse bekannte Erscheinungen als Hormonwirkung erklärt. Erwähnt sei noch in diesem Zusammenhang, daß nach Abderhalden und Wertheimer[3] auch die Atmung von Pflanzenzellen durch Vitaminpräparate (Hefeautolysate) gesteigert wird.

Dieser die Gärung und das Hefenwachstum stimulierende Faktor wurde später als ein besonderes Vitamin angesehen, doch ist die Frage nach der Einheitlichkeit oder Vielheit der Vitamine in den beri-beri-heilenden Extrakten jetzt noch strittig. Die jetzt meist gebräuchliche Nomenklatur unterscheidet die folgenden Faktoren des Stoffwechselgleichgewichts und des Wachstums (accessory factors of growth and equilibrum):

Vitamin A (fettlöslicher Faktor, Antirachitin),
Vitamin B (wasserlöslicher antineuritischer Faktor),
Vitamin C (antiskorbutischer Faktor).

Die weiteren Bezeichnungen sind, weil die betreffenden Ausfallerscheinungen zu wenig definiert, erst im Entstehen. C. Funk hatte (1914) 5 Vitamine unterschieden: das Beri-Beri-, Skorbut-, Pellagra-Vitamin als allgemein lebenswichtige Vitamine, und das Rachitis- sowie Wachstums-Vitamin als solche, deren Fehlen zwar Ausfallserscheinungen, aber nicht den Tod zur Folge hat.

Wir können hier die Entwicklung der ernährungsphysiologischen Seite der Vitaminforschung, als aus dem Rahmen dieses Buches fallend, nicht näher verfolgen und müssen uns auf das Wesentlichste für uns, nämlich die biologische Definition der Vitamine beschränken. Einzig die Gesichtspunkte, die sich aus der Auffindung und dem Studium des fettlöslichen Faktors ergeben, werden uns noch näher interessieren, da wir hier wichtige Fingerzeige auf noch zu wenig bekannte Pflanzenstoffe gewinnen. Die chemische Analyse der Nahrungsmittel hat aber auch hier, sowenig wie bei den anderen Vitaminen, bisher einen greifbaren Erfolg gezeitigt.

Drummond[4] glaubt, daß seine vergeblichen Versuche, den wasserlöslichen wachstumsfördernden Faktor der Hefe zu isolieren, nicht mit

1) A. Tschirch, Schweiz. med. Wochenschr. **50**. 21 (1920).
2) A. Tschirch, Vierteljahrschr. naturforsch. Ges. Zürich **66**. 201 (1921).
3) Abderhalden u. Wertheimer, Pflügers Arch. f. d. ges. Phys. **191**. 258 (1921).
4) J. C. Drummond, Biochem. Journ. **11**. 255 (1917).

dessen Unbeständigkeit zusammenhängen, sondern mit dessen leichter Adsorption durch Niederschläge. Er hält ihn übrigens mit dem Antineuritin für identisch. Emmet und Stockholm[1] weisen auf das verschiedene Verhalten der beiden Faktoren beim Erhitzen hin und meinen, daß sie nicht nur untereinander, sondern auch von jenem wasserlöslichen Faktor verschieden sein könnten, der bei Ratten Wachstum fördert. Gegen die Identität sprechen sich auch C. Eijkman (1922) sowie C. Funk aus. Letzterer bezeichnet die antineuritische Substanz als Vitamin B, die das Hefenwachstum fördernde als Vitamin D.[2]

Vitamin A (Antirachitin).

Seit dem Jahre 1909 befaßte sich W. Stepp auf Veranlassung von Fr. Hofmeister mit der Frage, ob die sogenannten Lipoide lebenswichtige Nährstoffe darstellen. Die Versuche an weißen Mäusen zeigten, daß mit Alkohol und Äther extrahierte Nahrungsmittel ihre Suffizienz verloren hatten. Es stellte sich allmählich heraus, daß an diesem Ungenügen ein oder mehrere fettlösliche Stoffe schuld sein müssen, die aber weder mit den bisher bekannten zusammengesetzten Lipoiden, den Neutralfetten, dem Lecithin, Cerebrosiden, noch mit deren Spaltungsprodukten oder den Sterinen identisch sein konnten, da diese Stoffe für sich oder auch im Gemisch der entfetteten Nahrung zugesetzt, die Versuchstiere nicht zu retten vermochten. Auch das bereits früher erwähnte Vitaminpräparat Orypan, das den antineuritischen Faktor enthält, vermochte entfettete Hundekuchen nicht zu einem genügenden Nahrungsmittel zu machen, wohl aber die gleichzeitige Gabe von Orypan und eines Lipoidgemisches von isolierten Lecithinen, Cerebrosiden und Cholesterin.[3]

Das Auftreten eines fettlöslichen, vitaminartigwirkenden Faktors, der speziell für das Wachstum weißer Ratten unentbehrlich ist, stellten dann Mc. Collum sowie Osborne und Mendel sicher. Mc. Collum und Kennedy unterschieden dann zwei für das Wachstum notwendige Faktoren: den fettlöslichen, den man seither als A bezeichnet, und einen

---

1) A. D. Emmet und M. Stockholm, Journ. Biol. Chem. **43**. 287 (1920). — Emmet und G. O. Luros, ebd. **43**. 265 (1920).

2) Siehe auch H. H. Mitchell, Journ. Biol. Chem. **40**. 399 (1919). — In ihren zusammenfassenden Büchern (s. Literatur) kommen Shermann und Smith zu dem Resultate, daß das antineuritische und das wachstumsfördernde wasserlösliche Prinzip identisch sein dürften, während R. Berg 3 Faktoren in den Beri-Beri-Heilmitteln bezeichnet. Er schlägt die folgende Nomenklatur vor: der Name Vitamin soll nur dem ersten, dem antineuritischen Faktor belassen werden. Die ganze Gruppe soll Komplettine heißen, nämlich Komplettin A, das ist der antirachitische, fettlösliche Faktor, Komplettin B, der wachstumsfördernde Begleiter des Antineuritins, Komplettin C, der antiskorbutische Körper, Komplettin D, ein weiterer wasserlöslicher, dabei thermolabilerer Begleiter des Antineuritins.

3) Siehe auch Mc. Arthur und Luckett, Journ. Biol. Chem. **20**. 161 (1915).

wasserlöslichen, dessen Identität mit dem antineuritischen, wie wir oben gesehen haben, noch jetzt strittig ist.

Dieser fettlösliche Faktor vermag auch eine ganze Anzahl charakteristischer Krankheiten durch Ernährungsschäden zum Verschwinden zu bringen. Am häufigsten studiert ist die natürliche und die experimentelle Rachitis. Er wird daher jetzt auch vielfach Antirachitin oder Rachitis-Vitamin genannt, obwohl diese Bezeichnung nicht ganz zutreffend ist. Denn einerseits vermag eine an diesem Stoff reiche Nahrung, wie bemerkt, auch andere Avitaminosen zu heilen, andererseits ist die Rachitis wohl auch noch durch andere Faktoren bedingt. Es gibt noch heute Forscher, die ihren Charakter als Avitaminose überhaupt leugnen, während andere nur den Einfluß anderer Ursachen, wie Disposition, Mangel von Licht, Bewegung usw. nicht unterschätzt sehen möchten. Der fettlösliche Faktor A ist auch ein spezifisches Heilmittel jener Augenerkrankungen (Keratomalacie, Xerophtalmie), die bei experimenteller Rachitis und ähnlichen Nährschäden auftreten. Als das wirkungsvollste Heilmittel gegen alle diese durch Fehlen hochwertiger Anteile des Rohfettes bedingten Krankheiten hat sich der schon früher in der Rachitistherapie in höchstem Ansehen gestandene Leberthran bewährt. Dasselbe gilt auch für die beiden Kriegsernährungskrankheiten, die Hunger-Osteomalacie und das Hunger-Ödem. Erstere ist ähnlich wie die Rachitis mit Störungen im Knochenwachstum verbunden. Der Kalkansatz wird also durch solche Mittel wie Leberthran gefördert, während die Kalk- oder Phosphattherapie bei der echten Rachitis versagt. Weniger klar liegen die Verhältnisse bei den wassersüchtigen Anschwellungen (Ödem), die zwar durch solche Mittel wie Leberthran ebenfalls günstig beeinflußt werden, die aber auch durch gewöhnlichen Hunger (quantitative, calorische Unterernährung) hervorgerufen werden können. Fehlt es gleichzeitig einer quantitativ unzulänglichen Ernährung an antineuritischen Stoffen, so entsteht die aus der älteren Beri-Beri-Forschung bereits bekannte, sogenannte hydropische Form der Beri-Beri (epidemic dropsy).

Das Vitamin A wird durch verseifende Mittel nicht zerstört. Es ist überhaupt gegen Hitze sehr wenig empfindlich. Man findet es außer im Leberthran in der Butter, im Rindsfett, in Leber, Nieren, Eigelb, fettem Fleisch. Es ist keineswegs aber ein Produkt des tierischen Organismus, wiewohl einige der genannten Nahrungsmittel den meisten Vegetabilien in der Heilwirkung überlegen sind und eine Reihe von Pflanzenfetten, wie Olivenöl, Baumwollsamen-, Lein-, Cocosnußöl es überhaupt nicht in wirksamen Mengen enthalten. Es entsteht in den grünen Blättern, findet sich reichlicher in grünen reifen Schoten als in gelben, wird nur in den fettreichen ruhenden Geweben, wie den Samen, aus welchen man die Fette preßt, nicht gespeichert. Es ist aber in den Preßkuchen dieser Ölsamen enthalten, nicht in den gehärteten Fetten.

Von Vegetabilien haben sich noch als recht wirksam erwiesen Spinat, Getreidekeime, Kohl, weniger Getreidekörner, Hülsenfrüchte, Kartoffeln, während polierter Reis und weißes Weizenmehl es nicht enthalten. Es sind meist die an Carotinen reichen Vegetabilien, die auch den Faktor A in reichlicherer Menge enthalten, doch haben die Lipochrome nichts mit der Heilwirkung zu tun.

Vitamin B (Antineuritin).

Über seine Geschichte, Einheitlichkeit und Wirkung siehe oben. Auch dieses Vitamin ist entgegen den ursprünglichen Angaben recht beständig gegen Erhitzen. Man findet es besonders in Hefe, Kleie, Getreidekeimen, Eiern, weniger in tierischen Organen wie Leber, Nieren, Herz, Hirn, Fischroggen, noch weniger in Milch, ganzen Getreidekörnern, Gemüsen und Obstarten, während Leguminosen ziemlich reich sind.

Vitamin C (Antiskorbutin).

Der Skorbut (Scharbock) ist eine seit vielen Jahrhunderten bekannte Krankheit, die früher besonders Seefahrer und bis in die jüngste Zeit Forschungsreisende befiel. Sie ist gekennzeichnet durch Geschwürbildungen der Mundschleimhäute, Blutungen aus Nase und Darm, nervösen Erscheinungen, Blutarmut. Sie endet häufig letal. Ihre Ursache ist der Mangel an frischen Nahrungsmitteln.

Der experimentelle Meerschweinchen-Skorbut (siehe oben) zeigt ein ähnliches Krankheitsbild: Blutungen in Muskeln und Unterhautzellengewebe, Knochenbrüchigkeit, Blutungen und Lösungen der Knorpel-Knochengrenzen. Als sicherstes Mittel gegen den Skorbut galten erfahrungsgemäß Zitronen- und Orangensaft, überhaupt frische Früchte, dann frische Gemüse. Die Wirkung geht durch unvorsichtiges Trocknen oder längeres Erhitzen auf hohe Temperaturen verloren. Das betreffende Vitamin scheint weniger hitzebeständig zu sein als die beiden oben besprochenen, indessen ist auch hier die Thermolabilität früher überschätzt worden. Es handelt sich mehr um eine bei höherer Temperatur beschleunigte Oxydation, als um eine Wärmedenaturalisation. Diese Oxydation findet besonders im alkalischen oder neutralen Milieu statt, während Säuren das Vitamin auch beim Erhitzen der Lösungen über 100° durch längere Zeit zu schützen vermögen. Der Zitronensaft ist keineswegs ganz besonders reich an diesem Vitamin, aber es wird in diesem sehr sauren Milieu auch bei langem Aufbewahren kaum geschwächt.

Die Frage nach dem Verluste von vitaminen Sondernährwerten bei der Konservenherstellung, sowohl der Fleisch- wie der Gemüse- und Fruchtkonserven, ist von praktischem Interesse, weshalb hier eine Reihe von Forschungsresultaten über das Verhalten verschiedenster Nahrungs-

mittel beim Trocknen oder Erhitzen hinsichtlich ihrer Heilwirkung gegenüber skorbutkranken Tieren Platz finden soll.

Orangensaft verliert seine antiskorbutischen Eigenschaften nicht, wenn er 30′ am Rückflußkühler gekocht wird, wohl aber sehr schnell, wenn er mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt wird (Dutcher, 1921). A. F. Hess (1921) bestätigt diese Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel. Beim Trocknen unter Sauerstoffausschluß kann man das Vitamin C erhalten. Beim Mahlprozeß (Körner) geht ein Teil der antiskorbutischen Wirkung verloren, weil die feine Verteilung eine Oxydation bedingt (Berczeller, 1921). Bei Zimmertemperatur eingetrockneter Zitronensaft hat nach zweijähriger Lagerung noch die Hälfte seiner Wirkung (Harden und Robison, 1921). Erdbeersaft konnte nach 5 Minuten Kochdauer Meerschweinchen heilen (C. A. Smith, 1922). Tomaten sind ein vorzügliches Antiskorbuticum. Sie behalten auch als Konserve in verzinnten Büchsen ihre Heilwirkung. Um Meerschweinchen bei Skorbutkost vor dem Auftreten der Krankheit zu schützen, muß man ihnen täglich 2,5 g roher Tomaten geben; von getrockneten Tomaten, die eine Viertelstunde auf 100° erhitzt wurden, bedarf es 2 g und 10 g von solchen, die während einer Stunde auf 100° erhitzt wurden. Äpfel hatten auch nach dem Trocknen eine geringe antiskorbutische Kraft behalten, während rohe Äpfel und Bananen bei Gaben von 10 g die Meerschweinchen vor Skorbut bewahren konnten (Givens u. Clugage, 1922). Kohl-, Rüben- und Orangensaft wurden bei Luftabschluß bis auf Temperaturen von 130° erhitzt. Am stärksten wurde die antiskorbutische Kraft geschwächt beim Kohl, am geringsten beim Orangensaft, der infolge seiner hohen Acidität erst beim Erhitzen gegen 130° merklich von dieser Eigenschaft verlor (E. M. Delf, 1920).

Kartoffeln enthalten zwar nicht viel des Vitamins C, müssen dennoch als das praktisch wichtigste Vorbeugungsmittel gegen Skorbut gelten, da sie in großer Menge verzehrt werden und Mißernten an Kartoffeln daher wiederholt zu Skorbutepidemien geführt hatten. Kocht man Kartoffeln einige Minuten bei 100°, so findet noch keine Schwächung dieser Schutzwirkung statt, wohl aber nach einer Stunde (Givens und Clugage, 1920).

Mit diesen Beispielen soll nur gesagt werden, daß auch beim Konservieren durch Wärme die vitaminen Eigenschaften nicht zerstört zu werden brauchen, da ja die anderen Vitamine noch beständiger sind. Auch diese sind hauptsächlich gegen Oxydation empfindlich, eine Eigenschaft, die sie übrigens mit manchen anderen Inhaltsstoffen unserer Nahrungsmittel teilen.

Nach dem Berichte von Parsons (1921) haben die amerikanischen Versuche zur Ermittlung der Schwächung der vitaminen Eigenschaften der Dauerkonserven bisher wenig Sicheres ergeben, weil die Bedingungen,

unter welchen diese Konserven hergestellt werden, ebenso verschieden sind wie die Schnelligkeit, mit welcher die verschiedenen Vitamine je nach dem Material geschädigt werden.

Sehr verschieden ist der Gehalt der Milch an diesem Vitamin. Auch dieses Vitamin wird sicher nur in den grünen Pflanzen erzeugt und der Gehalt der Milch ist daher sehr von der Fütterung abhängig, dann aber auch von ihrer Behandlung. Man hat Trockenmilchpräparate mit voller Schutzwirkung und solche ohne jeden vitaminen Wert gefunden. Doppelte Pasteurisation der Milch schädigt naturgemäß stärker; ebenso ist die Schutzwirkung von Gemüsen erloschen, wenn diese nicht bloß gekocht, sondern dann nochmals mit einer „Einbrenne" aus Fett und Mehl erhitzt werden.[1]

Das antiskorbutische Vitamin ist auch in tierischen Organen wie Leber und Nieren enthalten. Außer den genannten pflanzlichen Nahrungsmitteln gelten noch als recht reich an diesem Vitamin gekeimte Früchte von Getreide und Leguminosen.

Bezüglich der sogenannten Möller-Barlowschen Krankheit oder dem Kinderskorbut, einer Krankheit, die man nur bei künstlich ernährten Säuglingen trifft, gilt hinsichtlich deren Verhütung und Heilung fast genau das gleiche wie für den experimentellen Skorbut und den Skorbut der Erwachsenen. Auch hier sind es in erster Linie Fruchtsäfte und Extrakte frischer Gemüse, die am besten wirken, und in welchen demnach am meisten des betreffenden Vitamins angenommen wird.

Gegen die Vitamintheorie des experimentellen Skorbnts hatten sich Mc. Collum und Pitz[2] ausgesprochen. Sie wollten die Erkrankungen der Meerschweinchen auf Vergiftungen zurückführen infolge Kotstauung und anormalen Fäulnisvorgängen im Darm. Ihre Argumente konnten aber widerlegt werden.[3]

Viel schwieriger gestaltete sich bisher die Beweisführung für eine andere endemische Ernährungskrankheit als Avitaminose, nämlich bei der Pellagra, denn für diese ist es noch nicht gelungen, eine Tierart zu finden, die für sie empfänglich wäre. Die Pellagra ist sicher eine Maisernährungskrankheit. Auch heute leiden noch viele Tausende von Menschen an Pellagra, aber ausschließlich in den Maisgebieten, vornehmlich in Oberitalien und in den Südstaaten der nordamerikanischen Union. Die Pellagra ist besonders gekennzeichnet durch Hautentzündungen

1) Über bezügliche Fälle siehe: E. Müller, Berl. klinisch. Wochenschr. **55**. 1024 (1918). — H. Chick u. E. J. Dalyell, Brit. med. Journ. **1920**. II. 546.

2) Mc. Collum u. W. Pitz, Journ. Biol. Chem. **31**. 229 (1917). — W. Pitz, ebd. **33**. 471 (1918).

3) A. Harden u. S. S. Zilva, Biochem. Journ. **12**. 259, 270 (1918). — A. F. Hess u. L. J. Unger, Journ. Biol. Chem. **35**. 479, 487 (1918). — B. Cohen u. L. B. Mendel, ebd. **35**. 425 (1918).

(pelle-agra = scharfe Haut), dann durch Magen-Darm-Erscheinungen, Störungen des Zentralnervensystems; sie weist besonders in Amerika eine hohe Sterblichkeit auf.

Man hat als Ursache der schon mehr als 200 Jahre bekannten Krankheit den fortgesetzten Genuß verdorbenen Maises angenommen. Man dachte an toxische Ausscheidungen von Pilzen (s. S. 513), die sich am Mais ansiedeln, an bakterielle Giftstoffe usw. Die meisten Theorien wurde durch ausgedehnte Versuche unterstützt und fanden ihre Anhänger. Die Pellagra ist nicht übertragbar, daher haben die Infektionstheorien keine Berechtigung. Eine sehr interessante Theorie der Pellagra ist die photodynamische. Der Mais enthält nämlich einen Farbstoff, der die Haut weißer Tiere gegen das Sonnenlicht sensibel macht. Dieser Farbstoff wurde von Horbaczewski (1910) in langen Nadeln von roter Farbe isoliert. Suarez[1] stellte den schön himmelblau fluoreszierenden Farbstoff, das Zeochin dar und fand ihn unwirksam bei weißen Mäusen, Meerschweinchen und Tauben, die bei Maisfütterung mit und ohne Zusatz des Fluoreszenten an einer beri-beri-ähnlichen Krankheit erkrankten. Die photodynamische Wirkung des Zeochins wurde aber nach intravenöser Einführung bei Kaninchen festgestellt, weshalb Suarez als Ursache der Pellagra sowohl den Vitaminmangel als die sensibilisierende Wirkung des Maisfarbstoffes ansieht. Damit hätte die Pellagra eine gewisse Verwandtschaft mit dem sogenannten Fagopyrismus oder der Buchweizenkrankheit der Rinder und Schweine, die nach Fessler (1913) auf die photodynamische Wirkung des Buchweizenchlorophylls zurückzuführen ist.

Da das Prolamin des Mais kein Tryptophan und Lysin enthält (s. S. 470), so nahmen einige Autoren (Röhmann, Nitzescu 1918, Wm. H. Wilson 1921) an, daß es sich bei der Pellagra um eine Ernährung mit unvollständigen Eiweißstoffen handle. Osborne und Mendel konnten aber schon 1913 zeigen, daß die natürliche Mischung der Eiweißstoffe des Maises vollwertig ist, da das Maisglutelin und die übrigen Maisproteine, die die dem Zein fehlenden Aminosäuren enthalten, etwa die Hälfte der Gesamtproteine ausmachen. Nach Mc. Collum[2] ist das Maiskorn zu arm am fettlöslichen Faktor A. Ebenso findet A. G. Hogan[3], daß Zusatz von Lysin und Tryptophan zu Mais nicht genügen, um das

1) Suarez, Biochem. Zeitschr. **77**. 17 (1916).

2) Mc. Collum, Simmonds und Pitz, Journ. Biol. Chem. **28**. 153 (1916). — **32**. 29, 181, 347 (1917). — In einer späteren Arbeit von Mc. Collum, Simmond und Parsons, Journ. Biol. Chem. **38**. 113 (1919), soll der Vitaminmangel nur die Disposition zur Pellagra schaffen, diese selbst aber durch eine Infektion entstehen. Gegen die Vitamintheorie der Pellagra siehe von neueren Experimental-Arbeiten: A. Clementi, Arch. Farmac. sperim. **21**. 441 (1916), Bagglioni, Atti. R. Accad dei Lincei (5) **24**. I. 1158, II. 213, 254 (1916).

3) A. G. Hogan, Journ. Biol. Chem. **27**. 193 (1917).

Wachstum der Versuchstiere zu erhalten, und daß es an den wachstumsfördernden Vitaminen fehle.

Welches ist nun das Resultat der Forschungen über die Vitamine für die Chemie der Pflanzenstoffe? Dürfen wir trotz der bisherigen Mißerfolge, diese Substanzen in reiner Form zu fassen, daran festhalten, daß es sich tatsächlich um chemisch definierbare, einheitliche, wahrscheinlich sogar kristallisierende Verbindungen handelt? Darf man weiter hoffen, dieser Verbindungen demnächst habhaft zu werden? Darf man wenigstens hoffen, daß sich diese Frage bald wird entscheiden lassen, ob es sich hier tatsächlich um ebensogut charakterisierbare Stoffe handelt, wie es etwa das Adrenalin ist, oder die pharmakologisch wirksamen proteinogenen Amine oder aber, ob es sich um solche Dinge handelt wie die Enzyme, deren chemische Natur sich um so mehr verschleierte, je tiefer man in das Wesen ihrer Wirkung eindrang. Denn bei den Enzymen hatte man zuerst, d. h. schon vor fast 100 Jahren mit einer gewissen Sicherheit damit gerechnet, daß es sich um Eiweißstoffe oder um Proteide handle, Vorstellungen, die sich wie auch alle späteren Anschauungen über die stoffliche Natur der Enzyme immer unsicherer erwiesen, ohne daß man an deren Stelle irgend etwas Bestimmteres hätte setzen können.

Die Verhältnisse liegen nun glücklicherweise im Falle der Vitamine wesentlich günstiger. Man ist heute nur infolge der Mißerfolge der ersten analytisch-chemischen Anstürme etwas entmutigt, das Ziel in nächster Zeit zu erreichen, zweifelt aber doch kaum, daß es gelingen würde, diese Stoffe als chemische Individuen fassen zu können. In der Tat ist zu einer Entmutigung wenig Ursache vorhanden. Insbesondere wenn man sich auf einen Standpunkt stellt, der im folgenden entwickelt werden soll und der nach unserer Meinung den gegenwärtigen Erfahrungen in der Vitaminforschung und der gesamten Pflanzenchemie am ehesten Rechnung trägt.

Der kritische Beobachter mußte sich von allem Anfange an voller Skepsis gegenüber den Untersuchungen zur Isolierung dieser Vitamine stellen. Denn einmal wurden diese Stoffe gerade in jener in den letzten Jahren vielfach untersuchten letzten analytischen Fraktion gesucht bzw. gefunden, in welchen die einfachsten, indifferentesten Basen zurückbleiben. Gewöhnlich geht eine physiologische Indifferenz mit einer analytisch-chemischen parallel, da beide mit der geringen „Beeigenschaftung“ der Substanz zusammenhängen. Diese Skepsis mußte noch erhöht werden, als es sich zeigte, daß die Vitaminforscher eine ganz ungenügende Fraktionierung dieser „Restbasen“ vornahmen und daher, wie vorauszusehen war, nichts anderes vorfanden als bekannte harmlose Verbindungen, durch die ungenügende Entmischung allerdings etwas mysteriös verkleidet.

Damit soll keineswegs gesagt sein, daß wir etwa alle basischen Pflanzenstoffe bereits kennen, daß wir auch nur jene „Restbasen" der sogenannten „Lysin-Fraktion" oder „Cholin- bzw. Betain-Fraktion" vollzählig kennen.

In solchen Fraktionen hat man das Lysin selbst nur selten, Ornithin und Colamin noch nie angetroffen, obwohl sie dort, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, enthalten sein sollten, und weiter dürfte man eine Reihe sekundärer Umwandlungsprodukte der Bausteine, also biogene Amine vermuten. Der unvoreingenommene Beobachter wird daher auf Grund der Angaben dieser Vitaminforscher dem Glauben zuneigen, das antineuritische Prinzip (um dieses handelte es sich ja bei den besprochenen analytischen Arbeiten allein) sei identisch mit der Summe jener biogenen Amine, wobei es recht wohl möglich wäre, daß sich darunter auch ein oder der andere Repräsentant befinde, der noch nicht in der Liste der bisher bekannten verzeichnet ist, deshalb aber keineswegs aus dem Rahmen des Erwarteten herausfällt.

In den Rahmen der erwarteten biogenen Amine und biogenen Derivate protoplasmatischer Verbindungen überhaupt gehören aber auch alle jenen Verbindungen, die sich von noch ungenügend studierten lebenswichtigen Protoplasma-Konstituenten ableiten. Solange es solche gibt, sollten deren primäre und sekundäre Abbauprodukte an den Muttersubstanzen studiert werden, denn es ist ungleich schwerer, diese einfacheren Bruchstücke im Chaos der einander analytisch ähnlich gemachten Hydrolysenprodukte zu studieren und zu isolieren, als nach Isolierung der hochmolekularen Muttersubstanz, die eben infolge ihrer Komplexität sich weit eher mehr oder weniger rein wird isolieren lassen. Die physiologische Wirksamkeit solcher Spaltungsstücke kann allerdings deren Isolierung erleichtern. Die Erfahrung hat aber im Falle des Antineuritins gezeigt, daß hier einerseits diese physiologische Wirkung zu unsicher zu verfolgen ist, andererseits die analytischen Faktoren zu ungünstig sein dürften (mehrere Verbindungen, mangelnde Kristallisationsfähigkeiten usw.).

Stellen wir uns aber auf den Standpunkt, daß man erst die Muttersubstanzen genügend studieren solle, dann gewinnen wir viel ermutigendere Gesichtspunkte für die Lösung der Vitaminprobleme. Die Vitamine sind allgemein verbreitete Produkte des Pflanzenreichs. Sie sind nach der Meinung der autoritativsten Untersucher Bestandteile hochmolekularer, jedenfalls selbst lebenswichtiger, zusammengesetzter Pflanzenstoffe. Hätte man nun tatsächlich die hochmolekularen, zusammengesetzten Pflanzenstoffe alle bereits genügend erforscht, dann wäre allerdings, aber auch nur dann, Ursache zu einer gewissen Entmutigung vorhanden. Aber eine der großen, für die Erscheinungen des Lebens wichtigsten, Gruppen der Pflanzenstoffe ist noch wenig erforscht. Es ist die gleiche, die man in erster Linie als Muttersubstanz der Vitamine ansieht: die

sogenannten Phosphatide oder, wie wir sie auch nennen können, die protagonähnlichen Verbindungen, um damit anzudeuten, daß wir auch die Cerebroside mit betrachtet wissen wollen, ohne über die Frage der Art, wie lecithinähnliche und cerebrosidartige Verbindungen im Pflanzenkörper vereinigt sein könnten, etwas Bestimmtes aussagen zu müssen. Diese Anschauungen wurden durch die Auffindung des fettlöslichen Faktors noch bestärkt. Es sind alkoholische Auszüge, die bei hydrolysiertem Material alle vitaminen Wirkungen aufnehmen. Für alle bisher beschriebenen Faktoren der vitaminen Wirkungen wäre in den Molekülen dieser Phosphatide Platz (siehe S. 532 die Bemerkungen von Abderhalden und Schaumann).

Es war ein sehr bemerkenswertes Zusammentreffen, daß der Verf. seine experimentellen Untersuchungen im gleichen Jahre und an dem gleichen Material beendete, das in der Vitaminforschung von ausschlaggebender Bedeutung wurde. Wenn der Verfasser in Verfolgung des Auftretens lecithinähnlicher Verbindungen in reifen Pflanzensamen schließlich zu Reissamen griff, so leiteten ihn dabei keinerlei Gedanken, die mit der Beri-Beri-Forschung zusammenhängen. Er wollte nur ein Material untersuchen, welches erfahrungsgemäß sehr arm an fettlöslichen Phosphorverbindungen ist und aus welchem man daher, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, so doch dafür in reinerer Form „phosphorfreie Phosphatide", wenn der Ausdruck gestattet ist, gewinnen könnte. Das will sagen Präparate von Substanzen, die zwar nach den Methoden der Lecithin- oder Phosphatiddarstellung gewonnen wurden, die aber infolge der Wahl des Ausgangsmaterials und gewisser Modifikationen der weiteren Aufarbeitung völlig frei vom lecithinartigen Anteil gewonnen wurden. Auch die anderen Gebiete, die der Verfasser gleichzeitig experimentell behandelte, standen in bemerkenswertem Zusammenhang mit der erst später aufgekommenen Vitaminfrage. Denn der Verfasser studierte eingehend das Auftreten der Betaine im Pflanzenreich, d. h. also die Basen jener letzten Fraktion, in welcher man nach dem antineuritischen Prinzip später suchte. Daneben wurden natürliche Basen der Nicotinsäuregruppe untersucht, nämlich die Alkaloide der Arecanuß, um die Anschauungen über die Genese der natürlichen Nicotinsäurederivate zu stützen, Verbindungen, die nun mit der Auffindung der Nicotinsäure in der Reiskleie mit einem Male allgemeines Interesse erweckten.

Diese Untersuchungen, die aus äußeren Gründen unterbrochen wurden, sind seither in ihren wesentlichen Momenten nicht fortgeführt worden. Insbesondere sind die sogenannten pflanzlichen Phosphatide seither nicht weiter untersucht worden. Dies ist um so mehr zu bedauern, als solche Untersuchungen lebenswichtiger und allverbreiteter Stoffe selbst dann wertvolle und allgemein verwertbare Ergebnisse versprechen, auch wenn sich die Annahme nicht bestätigen sollte, damit in

der Vitaminfrage ein Stück vorwärts gekommen zu sein. Die Untersuchung der Phosphatide bietet allerdings einige Schwierigkeiten, die wir bereits S. 437 besprochen haben. Es sind dort auch Anhaltspunkte entwickelt, um diese zu überwinden, und es scheint mir klar, daß sie überwunden werden müssen, wenn man in der Ernährungswissenschaft hinsichtlich der „Lipoide" die gleiche Exaktheit der Versuchsführung gewinnen will, die man für die Eiweißstoffe erreicht hat. Ein anderer Grund, der wohl auch von der Erforschung dieser stickstoffhaltigen Lipoide abgehalten hat, ist der Umstand, daß man die bisher isolierten Repräsentanten der Lecithine und Cerebroside sowie deren Spaltungsprodukte als unwirksam für die Heilung der Beri-Beri und vielleicht auch anderer Ernährungskrankheiten gefunden hat. Es ist aber schon (S. 434, 436) angedeutet worden, daß wir noch weitere hochmolekulare Bausteine in den stickstoffhaltigen Plasmalipoiden zu erwarten haben, die bisher noch nicht isoliert wurden. Auch über die pflanzlichen Nucleinsäuren ist das letzte Wort noch nicht gesprochen.

Dies ist nur die eine Seite des chemischen Problems der Vitaminforschung, welches also zum Ziele hat, dem Physiologen nicht nur die vom Tierkörper nicht synthetisch darstellbaren Aminosäuren Tryptophan, Lysin, Cystin, Tyrosin für seine Tierversuche mit unvollständiger Nahrung darzubieten, sondern auch die vergleichbaren Bausteine anderer plasmatischer Substanzen.[1] Dabei sollte von pflanzlichem Material ausgegangen werden, da bei aller Ähnlichkeit, die hinsichtlich der Konstitution des Plasmas aller lebenden Zellen auch besteht, doch immer die Möglichkeit vorliegt, daß man im Tierkörper gewisse Anteile nur in einem bereits oxydativ oder sonstwie abgebauten Zustand vorfindet. Das Wesen der Vitaminwirkung liegt aber vielleicht zum guten Teil eben darin, daß der tierische Organismus die ihm gebotenen Pflanzenstoffe in zweckmäßiger Weise bis zu der ihm genehmen Form umbaut. C. Funk sagt

1) Über unsere Kenntnisse der Körperbestandteile und die synthetische Fähigkeit des tierischen Organismus äußerte sich Hofmeister (1918) im Zusammenhange mit dem Vitaminproblem: „Vor allem ist unsere Kenntnis der Körperbestandteile selbst für die bestuntersuchten Tierarten lückenhaft. Wir sind nicht einmal sicher, alle Bausteine der Eiweißstoffe zu kennen; sehr wichtige Substanzen unseres nervösen Apparates sind höchst unvollkommen untersucht, die Auffindung noch unbekannter Körperbestandteile ist nicht bloß möglich, sondern mit Sicherheit zu erwarten. Die Übertragung der bei einer Tierart gefundenen Verhältnisse auf andere aus Gründen der Analogie ist meist unstatthaft." Und weiter: „Zu den streng exogenen, das heißt im Körper selbst niemals entstehenden Baustoffen werden gezählt: die Elemente der Cystingruppe, Tyrosingruppe, Tryptophan, Cholesterin, Carotin, Lutein." .... „Unbestimmt ist ferner die Stellung mancher wenig verbreiteter Stoffe wie der Cerebronsäure, des Sphingosins u. a." — D. D. van Slyke und A. Hiller geben neuerdings (Chemisches Zentralbl. 1922, I. 412) eine neue basische Verbindung unter den Hydrolysenprodukten der Gelatine an.

(1914) in seinen Schlußbetrachtungen zur Vitaminfrage: „Man gewinnt beim Arbeiten mit Vitaminen den Eindruck, daß dieselben im Zustand, wie sie sich in der Nahrung befinden, unwirksam sind. Sie werden erst beim Durchgang durch den Körper aktiviert.“ Das mag sein und dürfte sich eben aus der besonders von Abderhalden vertretenen Anschauung erklären lassen, daß sie nichts anderes sind als Komponenten plasmatischer Stoffe. Diese Aktivierung ist aber vielleicht mehr als eine bloße Hydrolyse.

Man darf sich aber kaum vorstellen, daß mit Auffindung solcher weiterer unersetzbarer „Bausteine“ und selbst mit positiven Erfolgen in gewissen Ernährungskrankheiten, wir denken in erster Linie an die Wachstumsstörungen, die Vitaminprobleme alle gelöst werden können. Gerade die Nachforschungen nach dem Antineuritin zeigen, daß es eine Vielheit von Stoffen sein dürfte, die nebeneinander wirkend die nervösen Symptome zum Verschwinden bringen. Man hat daher auch schon von einem Konzert oder einer Harmonie der Vitamine gesprochen, deren Zusammenspiel erst die entscheidende Wirkung übt und deren Zusammenspiel auch für den normalen Ablauf des Stoffwechsels nötig ist. Der Stoffwechsel ist wie alle physiologischen Vorgänge vom Nervensystem abhängig, welches, wie man sich weiter vorstellen kann, von den einzelnen löslich gewordenen „Bausteinen“ mehr oder minder beeinflußt wird, so zwar, daß die einzelnen keinen nach den üblichen Versuchsanordnungen feststellbaren pharmakodynamischen Effekt hervorrufen, ihre dauernde Einwirkung aber in ihrem Zusammenspiel doch von entscheidendem Einfluß wird. Wir erinnern in diesem Zusammenhang an das S. 528 Gesagte. Der oft gebrauchte Vergleich mit den Hormonen trifft auch insofern zu, als wir bei diesen Stoffen mit ausgesprochener pharmakologischer Wirkung bereits auf ähnliche Verhältnisse und Vorstellungen gestoßen sind. Man spricht von Dishormonie, das heißt eine Disharmonie der Hormonwirkungen, und man hat in der Hypophyse vier Verbindungen gefunden und sogar in kristallisierter Form dargestellt, deren Zusammenwirken erst die volle Hypophysenwirkung ergibt. Die chemische Natur der einzelnen Verbindungen konnte noch nicht sichergestellt werden, doch ist man kaum weit von der Wahrheit entfernt, wenn man sie als dem Histamin nahestehende Verbindungen betrachtet (Führer 1913, Abel).[1]

Solange nun nicht bewiesen ist, daß auch die gemeinsame Ein-

1) H. Führer, Therap. Monatsh. **34**. 437 (1920). — J. J. Abel und Kubota, Journ. Pharm. Exp. Therap. **13**. 243 (1919). — Abel und Macht, ebd. **14**. 279 (1919). — Abel und Nagayama, ebd. **15**. 347 (1920). Gegen die Behauptung Abels und seiner Mitarbeiter, daß Histamin selbst der wirksame Bestandteil der Hypophysenextrakte sei, wandten sich: D. Cow, Journ. Pharm. Exp. Therap. **14**. 275 (1919); Dudley, ebd. **14**. 295 (1919); Hanke und Koessler, Journ. Biol. Chem. **43**. 557 (1920).

wirkung gewisser an sich bekannter oder erwarteter primärer und sekundärer Abbauprodukte unter allen protoplasmatischen Substanzen die Ausfallerscheinungen nicht verhindern bzw. sie nicht aufzuheben vermag, solange braucht man in den Vitaminen keine neuartigen Stoffe zu sehen. Eine solche Einstellung ist zumindest von heuristischem Wert, da sie klare Problemstellungen auch außerhalb der eigentlichen Vitaminforschung erlaubt. Sie ersparte uns aber auch, daß in der Zwischenzeit, bis eine genügende Klärung der ganzen Frage erfolgt ist, sich vitalistische und mystische Vorstellungen breit machen und die Schulweisheit wieder einmal die alte Phrase von den Dingen zwischen Himmel und Erde, von denen sie sich nichts träumen ließ, vor die Nase gerieben bekommt.

Aus diesen Gründen hat der Verfasser, der das Studium der Vitamine, d. h. der Ernährungsschäden und ihrer Heilungen zu den schönsten Fortschritten der Physiologie zählt, der darin die Befreiung von der ebenso öden als unnatürlich empfundenen bisherigen calorischen Zuchthaus-Ernährungslehre sieht, sich dagegen gewehrt, wenn man die Vitamine als etwas absolut Neues, soeben Entdecktes ausschrie. Sind es einheitliche chemische, bisher unbekannte Verbindungen, so sind sie jedenfalls im Augenblick noch nicht entdeckt, da sie nicht isoliert sind, ebensowenig wie der Südpol entdeckt war, ehe man nicht den Fuß auf ihn setzte, wiewohl seine Lage längst bekannt war. Handelt es sich aber um bereits bekannte Substanzen, dann wird weder die Bezeichnung neu noch entdeckt am Platze sein, höchstens die Bezeichnung neuentdeckt, d. h. von neuem entdeckt. Dann würde der Titel des recht gut geschriebenen Büchleins über die Vitamine von W. Weitzel (s. S. 517) einen ungewollt polemischen Beigeschmack erhalten.

Enzyme.

Literatur:

A. Fodor, Das Fermentproblem. 1922.
H. Euler, Chemie der Enzyme. 2. Auflage. 1. Bd. 1920, 2. Bd. 1922.
C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen. 4. Aufl. 1913.
Vernon, Ergebnisse der Physiologie **9**. 138. 1910.
W. M. Bayliss, The Nature of Enzyme Action. 1908. Deutsch von K. Schorr.
Green-Windisch, Die Enzyme. 1901.
Effront-Bücheler, Die Diastasen. 1900.

„Als Enzyme oder ungeformte Fermente bezeichnet man dem Tier- oder Pflanzenreich angehörende Stoffe von unbekannter Zusammensetzung und Konstitution, welche zunächst im Organismus, sodann aber auch unabhängig von dem Organ bzw. der Zelle, welcher sie entstammen, chemische Reaktionen beschleunigen. Der Begriff Enzym fällt hiernach unter den viel umfassenderen Begriff Katalysator."

„Unter Katalysator verstehen wir einen Stoff, der, ohne durch die beschleunigte Reaktion selbst verbraucht zu werden bzw. ohne in den

Endprodukten der Reaktion zu erscheinen, die Geschwindigkeit ändert, mit welcher ein chemisches System seinem Endzustand zustrebt. Enzyme sind aber — wenigstens bei dem bis jetzt erreichten Grad der Reinheit — selten ideale Katalysatoren. Eine Grenze zwischen diesen Stoffen und idealen Katalysatoren würde sich schwer ziehen lassen; sie würde stark von den gewählten Versuchsbedingungen abhängen." (H. Euler.)

Die Bezeichnung Enzym ist von W. Kühne (1878) eingeführt worden. Als „ungeformte Fermente" bezeichnete man mit A. Hansen (1885) die Enzyme im Gegensatz zu den „geformten Fermenten", nämlich jenen Mikroorganismen, die wie die Hefen in erster Linie durch ihre umwandelnde, also fermentative Tätigkeit die Aufmerksamkeit auf sich zogen. Seitdem man aber weiß, daß diese fermentative Tätigkeit nicht dem Mikroorganismus als Ganzem, sondern seinen Enzymen zukommt, ist die Bezeichnung „ungeformte Fermente" immer mehr verlassen worden. Der ursprünglich umfassendere Ausdruck Ferment ist jetzt gleichbedeutend mit Enzym, was auch aus den Titeln der oben bezeichneten Werke deutlich hervorgeht, die das gleiche Forschungsgebiet behandeln. Man kann also kurz so definieren: Die biogenen Katalysatoren nennt man Enzyme oder Fermente

Über die Auffindung der ersten Enzyme oder genauer gesagt der ersten enzymatischen Reaktionen, die als solche erkannt wurden, ist bereits S. 28 berichtet worden. Gleichzeitig mit den Untersuchungen von Wöhler und Liebig über das Emulsin wurde von Berzelius Begriff und Wesen der Katalyse (katalytischen Kraft) aufgestellt und erläutert. Theorien der Fermentwirkung hatten Liebig (1842, 1870), Hüfner (1874), Nägeli (1879) u. a. entwickelt. Solange viele „Fermentationen" wie insbesondere die alkoholische Gärung nicht von der lebenden Zelle getrennt werden konnten, hatten die Vorstellungen über die Enzymwirkungen mehr oder weniger vitalistisches Gepräge. Man faßte die Enzyma als etwas Organisiertes, als Protoplasmareste, Protoplasmasplitter auf (A. Mayer 1882, Medwedew 1897, O. Loew).

Seitdem man sich durch die Arbeiten E. Buchners (1897) überzeugt hatte, daß auch die alkoholische Gärung auf enzymatischen Prozessen beruhe, unterschied man zwei Gruppen von Fermenten: 1. Ectoenzyme auch Sekretions- oder extracelluläre Enzyme genannt, und 2. Endoenzyme oder intracelluläre Enzyme. Die ersteren werden nach außen hin von den Zellen abgeschieden. Hierher gehören z. B. die stärkeverzuckernden Diastasen der keimenden Samen, die Eiweiß abbauenden Fermente insektenfressender Pflanzen und viele andere. Zu den Endoenzymen zählt man vor allem die „Zymase" des Hefepreßsaftes, die man nach Buchner durch Zerreißen der Hefezellen mittels Kieselgur und Auspressen des Saftes unter sehr hohem Druck gewinnt. Ebenso kann man durch Abtöten der Zellen, etwa durch Aceton, die Gegenwart

intracellulärer Enzyme nachweisen. Aber eine strenge Scheidung zwischen Ectoenzymen und Endozymen ist nicht möglich und es wird neuerdings diese Trennung fallen gelassen, da man alle Übergänge unterscheiden kann. Auch dort, wo man eine enzymatische Wirkung nicht zu beweisen vermochte, glaubt man heute doch solche annehmen zu dürfen, da man sich überhaupt keinen Stoffwechselvorgang ohne diese vorzustellen vermag. A. Fodor nennt recht treffend die Wirkungsweise der Fermente „die Sprache, deren sich die moderne Stoffwechsellehre bedient". Er betrachtet diese sogenannten Endofermente als identisch mit den uns bekannten protoplasmatischen Stoffen. Die Erhaltung der Fermentwirkung sei abhängig von der Erhaltung des natürlichen Zustands. Man dürfe daher nicht wie die Vitalisten von vitalen Kräften sprechen, denn das setze mystische Lebensenergien voraus, wohl aber von vitalen Zuständen. „Bei der alkoholischen Gärung glückt es, ein ganzes protoplasmatisches System unter partieller Bewahrung seines aktiven Zustandes aus der Hefenzelle zu führen und kurze Zeit zu erhalten. Der Unterschied gegenüber der Isolierung eines einzelnen Fermentes, d. h. eines einzelnen bestimmten Protoplasmabestandteils, ist also hier kein prinzipieller. Denn wieder glückt es in zahlreichen Fällen nicht, ein sog. Endoferment zu isolieren, so z. B. bei Desamidasen, Oxydasen usw., und noch schwieriger ist diese Aufgabe dort, wo es sich um die unorganisierte Erhaltung von aktiven Fermentsystemen handelt, wie bei Gärungen (Milchsäure-, Buttersäure-, Essigsäuregärung), wo man bis heute nur von Lebenstätigkeiten sprechen darf. Es wird hier vor allem die Empfindlichkeit dieser Systeme für das Gelingen oder Mißlingen von dergleichen Versuchen entscheidend sein. Offenbar sind die Verhältnisse bei der alkoholischen Gärung besonders günstig."

Auch bei den einfachsten Verhältnissen, dort wo man von isolierten Fermentwirkungen sprechen kann, besteht immer in der chemischen Undefiniertheit des Katalyten eine Unsicherheit, eine bisher noch unüberbrückbare Lücke. Da alle Enzyme bisher einzig durch ihre Wirkungen zu definieren sind, können wir nur die Charakterisierung von Stoffwechselvorgängen für die Chemie der Enzyme verwerten; mit anderen Worten, die Chemie der Enzyme fällt völlig in das Gebiet des Stoffwechsels und bildet gleichzeitig trotz der Ungeklärtheit des Wesens der Enzyme doch dessen exakteste Darstellungsmöglichkeit. Da die Chemie des pflanzlichen Stoffwechsels hier noch nicht zu besprechen ist, so werden wir unsere Darstellung der Chemie der Pflanzenstoffe mit dem Hinweis auf die Einteilung der Enzyme schließen, die uns gleichzeitig ein Bild über die chemischen Reaktionen, die im Stoffwechsel sich betätigen, entwirft.

Hier folgt nur eine Übersicht über die Vorstellungen, die man über die chemische Natur der Enzyme verschiedentlich entwickelt hatte, sowie eine Darstellung der allgemeinen Merkmale derselben.

Chemische Natur der Enzyme. Keine der zahlreich geäußerten Anschauungen über den Chemismus der Enzyme, auch nicht die durch experimentelle Untersuchungen gestützten, hat bisher Anerkennung gefunden, weder solche Anschauungen, die die Fermente in ihrer Gesamtheit betrafen, noch jene, die einzig über die chemische Natur eines bestimmten Enzyms sich äußerten. Trotz aller dieser Mißerfolge ist die Meinung doch recht verbreitet, es werde gelingen die Enzyme zu isolieren, zu analysieren und in ihnen Stoffe von bestimmter Konstitution und wohl auch Konfiguration zu finden. Obwohl man meist hinzufügt, daß es in erster Linie Sache der physikalischen, vornehmlich der Colloidchemie ist, das Wesen der Enzyme zu entschleiern, so hofft man doch, insbesondere seit Willstätter über eine Peroxydas bestimmte chemische Angaben gemacht hat (s S. 383), daß auch die Analyse und Konstitutionsforschung hier vor neue Aufgaben gestellt werden.

Die Anschauungen über die Natur der Enzyme kann man etwa in die folgenden, voneinander nicht scharf abgrenzbaren und teilweise ineinander verfließenden Gruppen einteilen:

1. Die Enzyme sind Verbindungen von ganz bestimmter chemischer Eigenart; sie sind untereinander verwandt und ihre Wirkung ist in ihrer Eigenart begründet.

2. Die Enzyme sind Verbindungen, die besondere Reste (Seitenketten) enthalten, die, eventuell zusammen mit anderen Faktoren, die ihnen eigentümlichen Funktionen bedingen.

3. Die Enzyme sind nicht untereinander, sondern mit ihrem Substrat chemisch verwandt. Die Ursache der fermentativen Tätigkeit ist in diesem Verhältnis zu suchen, wobei aber auch physikalische Faktoren von Bedeutung sein dürften.

4. Die Wirksamkeit der Enzyme hat mit Konstitutionsfragen nichts zu tun; das Vorkommen stofflich definierbarer organischer Fermente ist fraglich und die Enzymwirkung ist aus der Natur des Substrates, aus seinem physikalischen Zustand und jenem des Milieus, sowie aus der eventuellen Gegenwart eines durch seine physikalischen Eigenschaften wirkenden Katalyten zu erklären.

Die erstgenannte Anschauung hatte lange Zeit die meisten Anhänger, da man die Enzyme für eiweißartige Stoffe hielt. Diese Ansicht war einmal sofern begründet, als man Eiweiß und lebenstätige Masse als nahezu gleichbedeutend ansah, dann aber auch, weil die Untersuchung der Enzyme für Eiweißstoffe charakteristische Merkmale ergab. Abgesehen vom colloidalen Zustand der Lösungen, erwiesen sich die Enzyme durchgehends als stickstoffhaltig (nur von Fermi 1906 wurden stickstofffreie angegeben), sie gaben Eiweißreaktionen wie die Millonsche und die Biuretreaktion. Diese sind allerdings, weil vielleicht von Verunreinigungen herrührend, wenig beweisend, ebenso wie umgekehrt die Nichtüberein-

stimmung in der prozentischen Elementarzusammensetzung nicht als Argument gegen die Eiweißnatur gelten gelassen werden kann, wie dies z. B. Hüfner für das Trypsin oder Barth und Zulkowski für die Diastase haben wollten. Neuerdings sind übrigens abiurete Enzympräparate gewonnen worden, so von Koshi Ota (1913) ein sehr aktives Emulsin, das auch die Ninhydrinreaktion von Ruhemann nicht gab. S. Fränkel beschreibt die Reindarstellung einer Diastase (1913), die keine Eiweißreaktion gab und sich in zwei Anteile trennen ließ, ein stickstoffhaltiges Koagulum, das 15% N enthielt und die Eigenschaften eines abiureten, tyrosinhaltigen Polypeptides zeigte, und in ein stickstofffreies Filtrat, das die Reaktionen einer polymeren Kohlenhydratsäure gab. Die reinste bisher erhaltene Invertase enthielt nur ganz wenig Stickstoff, gab keine Biuretreaktion, enthielt viel Kohlehydrate und organisch gebundenen Phosphor. Die Betrachtung der Enzyme als Proteide war besonders durch Nencki und Sieber (1901) gefestigt worden, die als Spaltungsprodukte eines gut gereinigten Pepsins ein Nucleoproteid, eine Proteose und Lecithin angaben; nach Pekelharing soll reines Pepsin dagegen ein phosphorfreier Eiweißstoff sein. Immer wieder bis in die allerneueste Zeit wird die Protein- oder die Proteidnatur von Enzymen behauptet. Nach Friedenthal (1900) sollen alle Enzyme Nucleoproteide sein. Michaelis und Davidsohn (1911) halten eine Modifikation des α-Nucleoproteids aus Pankreas für identisch mit Trypsin. Waentig und Gierisch (1915) erhielten eine gereinigte Katalase mit 14% N, die sie als koagulierbaren Eiweißkörper beschreiben; das Präparat enthielt Eisen und Phosphor. Auch Winkler spricht sich für die Eiweißnatur der Katalase aus (1915). Falk und Segiura halten die ganz ähnlichen Lipasen aus Ricinussamen und Sojabohnen für Proteine (1914).

Viel umstritten ist die Natur der Malzdiastase; S. Fränkel und Hamburg hielten sie schon 1906 für nichteiweißartig, während frühere Forscher, wie Wroblewski, Löw, Osborne, sie für einen pepton- oder proteosenähnlichen Körper ansahen. Sherman und Schlesinger (1915) verglichen Pankreas- und Malzdiastase; sie fanden bei beiden 15 bis 16% N, Eiweißreaktionen und den Stickstoff in den gleichen acht Bindungsformen (nach van Slyke) wie bei den typischen Proteinen. Nach Przibram (1912) wieder ist die Diastase (Amylase) ein polypeptidartiger Stoff mit 7—8% N. Auch über die Natur der Oxydasen herrscht wenig Übereinstimmung. Bertrand (1907) betrachtet die Laccase von Rhus succedanea als einen Eiweißstoff; er hatte 1897 eine Theorie der Oxydasen aufgestellt, wonach diese Laccase als Mangansalze von Proteinen zu betrachten seien. Jedenfalls kann man aber Pflanzen auch im praktisch manganfreien Milieu mit normalen Oxydasenwirkungen züchten (Efeu, A. W. v. d. Haar, 1921). Dony-Henault (1908) wie auch andere Autoren führten die Oxydasewirkung auf unorganische,

colloidalgelöste Salze, vornehmlich des Mangans zurück. Euler und Bolin (1909) hielten die Laccase von Medicago sativa für ein Gemisch von Kalksalzen der Glycolsäure, Äpfelsäure und Zitronensäure. Eiweißfreie Oxydasen gaben ferner an: M. Jacoby (Aldehydase), Rosenfeld (aus Rettich), Bach (Peroxydase), Wiechowski (Urikase), Willstätter (s. S. 383).

Nach M. Jacoby wäre das komplizierte Eiweißmolekül eine unentbehrliche Vorbedingung für die Funktion der Fermente. So könnten z. B. Proteusbazillen nur dann Urease ausbilden, wenn ihnen natürliches Leucin zur Verfügung steht. A. Fodor meint (1922), die Eiweißchemie werde in Zukunft „wenn auch nicht den ausschließlichen, so doch immerhin einen wesentlichen Bestandteil der Fermentlehre ausmachen". Er findet im Hefenauszug ein dem Casein analoges Phosphorprotein (siehe auch S. 489), welches sich in zwei Modifikationen abscheiden läßt. Die eine mittels Alkohol in Form eines denaturierten, d. h. nicht mehr auflösbaren Proteins, das sich nur noch in Alkalien oder Säuren löst. Während nun diese Modifikation keine fermentative Wirkung besitzt, ist das vermittels verdünnter Säure abgeschiedene Protein eine Substanz, die in Wasser ziemlich beständige Sole bildet, die fermentativ aktiv sind, insofern sie Polypeptide zu spalten vermögen. Beide Modifikationen sind gleich zusammengesetzt und enthalten 15 % N und 4 % P. Aus diesem Befund wird gefolgert, „daß für die Fähigkeit eines Stoffes, eine Fermentwirkung auszuüben, sein Zustand in allererster Hinsicht maßgebend ist".

Für die Eiweißnatur der Enzyme tritt in zahlreichen bis in die jüngste Zeit fortgesetzten Untersuchungen Th. Bokorny[1] ein. Wir können seine Versuche unter dem zweitgenannten Gesichtspunkte einordnen, da sich Bokorny mehrfach mit dem Nachweis bestimmter Atomgruppen in den Fermentpräparaten befaßt, so der Einwirkung von salpetriger Säure bzw. von Formalin auf Aminogruppen, der Bestimmung des Gehalts an Alkylen. Hierher gehören auch die Versuche von Th. Panzer[2], welche bezwecken, durch Einwirkung bestimmter Reagentien gewisse Atomgruppen in den Enzymen zu binden oder zu zerstören, so daß die Fermentwirkung geschädigt oder aufgehoben wird. Um hydrolytische Einflüsse auszuschalten, wurden auf die Fermentpräparate nur trockene Gase, und zwar bisher HCl, NH_3 und NO einwirken gelassen. Studiert wurde besonders Diastase, zu Vergleichszwecken auch Invertase. Es zeigte sich, daß beide Enzyme in verschiedener Weise alteriert werden, so daß verschiedene wirksame Reste in ihnen anzunehmen wären. Eine mit gasförmigem HCl behandelte Diastase verliert ihre Wirkung, um sie

1) Th. Bokorny, Biochem. Zeitschr. **94**. 69, **100**. 100 (1919) u. a.
2) Th. Panzer, Zeitschr. f. physiol. Chem. **82**. — **94** (1912—1915).

aber nach Entfernung des HCl durch Evakuation wieder zu erlangen. Ammoniakgas schädigt Diastase nicht, obwohl das Ammoniak das Molekül in mehrfacher Weise alteriert und wahrscheinlich auch unter Wasserabspaltung mit Aldehydgruppen reagiert. Aus diesen Versuchen wird unter anderem auch geschlossen, daß an der Enzymwirkung Aldehydreste nicht beteiligt sind. Im Gegensatz zur Diastase gewinnt eine mit HCl-Gas behandelte Invertase nach Evakuation des Gases ihre Wirkung nicht wieder. Ammoniak selbst schädigt das Enzym zunächst nicht, wohl aber beim Auspumpversuch. Auch für die Invertasewirkung scheinen Aldehydgruppen unnötig, dagegen freie Carboxylreste unerläßlich zu sein. Panzer sucht weiter auch die Inaktivierung der Diastase beim Erhitzen auf die Veränderung einer Atomgruppe zurückzuführen. Die durch Erhitzen und nachträgliche Behandlung mit HCl inaktivierte Diastase soll sowohl durch Auspumpen wie durch Einwirkung von Ammoniakgas ihre Wirksamkeit wieder gewinnen.

Sehr auffallend sind weitere Angaben Panzers, wonach eine ganze Reihe von zusammengesetzten, ja selbst von einfachen Kohlehydraten von völlig bekannter Konstitution wie Traubenzucker diastatische Funktion erhalten sollen, wenn sie erst mit HCl-, dann mit NH_3-Gas behandelt werden. HCl allein ist ohne Wirkung, woraus Panzer den Schluß zieht, daß zum Zustandekommen der diastatischen Wirkung Stickstoff nötig sei. In seiner vorletzten Arbeit hat Panzer die Reaktion zwischen NO und den verschiedensten organischen Verbindungen wie Alkoholen, Phenolen, Aldehyden, Aminosäuren, Säureamiden usw. mit der Reaktion dieses Gases auf Diastase verglichen und ist dabei zu dem Schlusse gekommen, daß der Diastase eine ungewöhnliche Konstitution zukommen müsse, da sie Atomgruppen enthalte, die sich von allen untersuchten Atomgruppen unterscheiden.

Gegen die Aldehydnatur der Enzyme spricht sich auch E. Rona[1] aus, da Pepsin und Trypsin in Gegenwart typischer Aldehydbinder wie Sulfit, Hydroxylamin, Cyankali wirksam bleiben, was mit älteren Erfahrungen mit anderen Fermenten (Neuberg) übereinstimmt.

O. Loew faßte die Enzyme als „aktive Peptone“ mit Aminoaldehyd- oder Aminoketongruppen auf, die durch Depolymerisation aus dem Plasmaeiweiß entstünden. Nach Acree (1908) sind die Enzyme amphotere Substanzen, die die Säureamidgruppe -CONH- enthalten und infolgedessen befähigt sind, sowohl mit Verbindungen mit sauren Resten wie mit solchen, die basische Gruppen aufweisen, zu Zwischenkörpern zusammenzutreten. Eine ähnliche Ansicht vertreten K. G. Falk und F. Hulton-Frankel (1917), welche behaupten, daß durch Einwirkung von Alkalien auf Proteine enzymatisch wirkende esterspaltende Stoffe

1) Elis. Rona, Biochem. Zeitschr. **109**. 279 (1920).

(Lipasen) entstehen, indem eine Tautomerisation erfolgt, die die aktive Enol-Lactimgruppe -C(OH)=N- freimacht.

Hier anzuschließen wären die Arbeiten, welche zeigen, daß manche Enzyme komplexer Natur sind und sich in eine Reihe von Stufenenzymen zerlegen lassen. Man kann wohl allgemein behaupten, daß, je komplizierter vom chemischen Standpunkt sich ein enzymaischer Vorgang erweist, um so mehr einzelne Enzyme an ihm beteiligt sein werden. So hat sich, als klassisches Beispiel, die Zymase seit der epochemachenden Entdeckung Buchners (1897) in unseren Augen aus dem Enzym der alkoholischen Gärung zu einem noch nicht völlig entschleierten Gemisch von Enzymen entwickelt. Allerdings ist es noch nicht ganz sichergestellt, daß es sich wirklich um ein Gemisch handle, obwohl dies sehr wahrscheinlich ist, da ja noch immer mit der Möglichkeit zu rechnen ist, die chemische Individualität der Enzyme immer vorausgesetzt, daß es sich um ein einziges Ferment handelt mit verschiedenen Seitenketten, die die einzelnen Teilreaktionen katalysieren und jeweilig für sich inaktiviert werden können.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Emulsin und seiner Wirkung auf das Amygdalin. Der Vergleich ist auch insofern zutreffend, als in beiden Fällen, der völligen Spaltung des Amygdalins zur Blausäure und des Zuckers bis zu Alkohol und Kohlensäure, nicht nur hydrolytische Prozesse im vulgären Sinne, Aufhebung von Sauerstoffbindungen unter Wasseraufnahme, sondern auch Lostrennungen von Kohlenstoffbindungen statthaben, Blausäure aus Nitrilen von Oxysäuren, bzw. Kohlensäure aus Oxysäuren oder Ketonsäuren. Allerdings sind diese Prozesse im Grunde genommen wohl auch nur hydrolytische. Im Emulsin nun unterscheiden wir mit Rosenthaler: Die Amygdalase, welche Amygdalin in Mandelsäurenitrilglucosid und Glucose spaltet; Prunase zerlegt ersteres weiter in Benzaldehydcyanhydrin und Glucose; ferner die Oxynitrilese (σ-Emulsin), die aus manchen Aldehyden und Blausäure Cyanhydrine (Oxynitrile) aufbaut, während die Oxynitrilase diese wieder zu spalten vermag. Damit ist schon angedeutet, daß manche Autoren die einander entgegengesetzten Reaktionen der Hydrolyse und der Anhydrese[1] (Synthese) nicht dem gleichen Enzym zuschreiben, wie es die katalytische Theorie der Enzyme fordert. Nach V. K. Krieble (1915) ist diese Trennung der Oxynitrilase in ein hydrolysierendes und ein anhydrisierendes Ferment nicht berech-

1) Dieser Ausdruck, obwohl nicht gebräuchlich, soll als Gegenstück zur Hydrolyse jenen Zusammenschluß organischer Komponenten unter Wasserausscheidung, also jene Anhydridbildung kurz bezeichnen, die zu den zusammengesetzten, hydrolytisch spaltbaren Verbindungen führt, die wir vor allem in den organischen Nährstoffen vorfinden. Eine Synthese im eigentlichen Sinne findet bei diesem Zusammenschluß nicht statt, obwohl dieser Vorgang meist so genannt wird, da keine Verlängerung von Kohlenstoffketten eintritt.

tigt. Armstrong hat die Ansicht vertreten, daß nur jene Enzyme synthetisch wirksam seien, die das Produkt der Synthese (Anhydrese) nicht wieder zu spalten vermögen. Diese unhaltbare Theorie ist aus der Tatsache hervorgegangen, daß bei der Umkehrung der Enzymspaltung, z. B. bei Maltose, nicht dieses Kohlehydrat, sondern ein isomeres, nicht wieder spaltbares, die Isomaltose, gebildet wurde. Später stellte sich heraus, daß die Dinge viel weniger einfach liegen und daß auch Maltose neben anderen Zuckern entstehe. Die Annahme besonderer, von den hydrolysierenden Enzymen verschiedener Enzyme, die man Syntheasen genannt hatte (die aber besser als Anhydrasen zu bezeichnen wären), erscheint wenig begründet.[1]

Die schon oben angedeutete Meinungsverschiedenheit über die Natur der oxydierenden Fermente zeigt sich auch in dem in letzter Zeit geführten Disput um die Natur und Individualität der einzelnen Oxydationsenzyme. Gertrud Woker (1914) hält Peroxydase, Katalase und Reduktase für ein und dasselbe Enzym vom Charakter eines Aldehyds. Gegen diese Annahme hat sich A. Bach (1914) gewandt, der auch bei reinsten und wirksamsten Präparaten von Peroxydase und Katalase, Oxydase und Perhydridase keine Aldehydeigenschaften bemerkte und die Identität dieser Enzyme in Abrede stellt. Nach dem gleichen Autor ist auch die Tyrosinase in zwei Fermente zu zerlegen, der Aminoazidase und der oxydierenden Phenolase. Den Anschauungen von Woker sind jene von Wieland verwandt, der in weiterer Verfolgung seiner Dehydrierungstheorie der Oxydationsvorgänge am Schardinger-Enzym der Milch zeigte, daß dieses eine Dehydrase nach seiner Nomenklatur sei, ein Enzym, das gleichzeitig Oxydase-, Reduktase- und Aldehydmutasewirkung gibt.

Während man bei gewissen Fermenten, wie der Zymase, dem Emulsin (Bourquelot u. Herissey 1903) eine immer größere Anzahl von selbständigen Teilenzymen erkennt, werden andere Enzyme, die früher als selbständige galten, für identisch erklärt. So schließen sich Battelli und Stern[2] der Wielandschen Ansicht an und Abelous und Aloy[3] haben schon früher die Identität der oxydierenden und reduzierenden Enzyme behauptet.

Von Interesse sind ferner jene neueren Arbeiten, die eine Verwandtschaft zwischen Fermenten und Substrat annehmen. H. Euler hat in seiner Pflanzenchemie (1909) die Vermutung ausgesprochen, daß viele Fermente mit denjenigen Stoffen, welche sie angreifen, chemisch verwandt sein dürften; andererseits sprach er aber doch von sehr reaktionsfähigen Gruppen, welche sie enthalten müßten, falls, wie er annimmt,

1) Siehe auch H. P. Barendrecht, Biochem. Zeitschr. **118**. 254 (1921).
2) F. Battelli und L. Stern, C. r. soc. de biolog. **83**. 1544 (1920).
3) Abelous und Aloy, ebd. **81**. 783 (1918). — **84**. 7 (1921).

die Enzymschwächung beim Erwärmen der Lösungen auf innere Anhydridbildung und hauptsächlich auf Reaktion mit den Verunreinigungen zurückzuführen wäre.

Viel weitergehend sind die Schlüsse, die E. Herzfeld[1] auf Grund experimenteller Studien über proteolytische Fermente gezogen hat. Herzfeld hält die proteolytischen Fermente für identisch mit jenen Eiweißprodukten, bis zu welchen die Proteine durch diese Fermente gespalten werden. Manche schon bekannte Beobachtungen sollen darauf hinweisen, daß eine analoge Definition für andere, vielleicht für alle Fermente sich wird geben lassen. Mit dieser Verallgemeinerung wäre die chemische Natur wenigstens der hydrolytisch wirksamen Enzyme allerdings genügend definiert. Die bisherigen Forschungsergebnisse waren einer solchen Anschauung wenig günstig, da man ja wiederholt beobachtet hatte, daß ein Zusatz der hydrolytischen Spaltungsprodukte die enzymatische Wirkung hemmte, bzw. in entgegengesetzter Weise (Synthese, Anhydrese) verlaufen ließ (Bayliss 1904, H. Euler 1907, Abderhalden 1907).[2] Auf eine chemische Verwandtschaft zwischen Substrat und Ferment könnte wohl auch schließen lassen, daß man Eiweiß- oder Peptidcharakter vornehmlich den Enzymen des Proteinabbaus zuspricht, während man beim Abbau von Polysacchariden Enzyme vom Charakter der Polysaccharide mitunter gefunden hat. So haben Fränkel und Hamburg (1906) eine Diastase erhalten, die sie für ein Kohlenhydrat ansahen[3], und Euler und Fodor (1911) konnten zeigen, daß das Invertin nach Osborne ein Kohlenhydrat nicht als bloße Beimengung enthält, sondern im wesentlichen aus einem dem Hefengummi ähnlichen Polysaccharid besteht.

Schließlich wären weitere Versuche zu erwähnen, welche zeigen, daß die Fermentwirkung auch durch chemisch definierbare Stoffe, anorganische und organische, in einzelnen Fällen ersetzt werden kann, Versuche, die die Annahme eigenartiger Enzyme unnötig zu machen scheinen. In dieser Richtung sind besonders die Arbeiten Bredigs bedeutungsvoll. Bredig hat sich in systematischer Weise bemüht, alle Merkmale, die scheinbar nur den Enzymen der Organismenwelt eigen sind, auch an unorganischen Katalyten oder bei organischen Katalyten bekannter Konstitution nachzuweisen. Interessant und bekannt ist die Schädigung (Vergiftung) z. B. des Platinsols durch Enzymgifte wie H_2S, HCN, Sublimat usw. Die gleichen Alkaloide Nicotin und Chinin, von

1) E. Herzfeld, Biochem. Zeitschr. **64**. 103 (1914). — **68**. 402. — **70**. 262 (1915).

2) Gegen die Versuche und Folgerungen Herzfelds siehe C. Funk, Journ. biol. Chem. **26**. 121 (1917). — W. Biedermann, Fermentforschung **2**. 1 (1917).

3) W. Biedermann findet die diastatische Wirkung des Mundspeichels an eine Albumose gebunden; eine entsprechende Substanz soll auch in Malzauszügen, Gummi arabicum und Eiereiweiß auftreten (Fermentforschung **4**. 359, 1921).

denen früher nachgewiesen wurde, daß sie Enzymreaktionen zu hemmen vermögen, erwiesen sich in den Versuchen von Bredig und Fajans, sowie Bredig und Fiske geeignet zur katalytischen Beschleunigung von Reaktionen, die eine stereochemische Spezifität erfordern, wie man sie früher nur bei den Enzymen angetroffen hatte. Die genannten Forscher zeigten einmal die ungleiche Beschleunigung des Zerfalls von d- und l-Kampferkarbonsäure in Kampfer und CO_2 durch Nicotin, ferner die asymmetrische Synthese von Cyanhydrinen; Chinin lieferte d-Benzaldehydcyanhydrin; Chinidin vorzugsweise die l-Form. Oppenheimer wendet sich in seinem bekannten Werke über die Fermente gegen den von Bredig schon 1901 in dessen Habilitationsschrift angewandten Ausdruck „anorganische Fermente". Die Tatsache, daß anorganische Stoffe usw. in gleicher Weise wie Fermente wirken können, sei für eine spätere Erklärung der katalytischen Wirkung wohl wichtig, könne aber über den Chemismus der von den Organismen produzierten Enzyme nichts aussagen und rechtfertige die Bezeichnung Fermente für diese Katalyten nicht. Ebensowenig vermögen durch verschiedene Energiequellen beschleunigte Zerfallprozesse (elektrische Energie, Rosenthal, übrigens bestritten; Lichtenergie, C. Neuberg; Radiumstrahlen, v. Körösy) etwas über die stoffliche Natur der Fermente anzugeben. Nach Oppenheimer (1913) betrachte man heute allgemein die Fermente als „wirkliche chemische Stoffe". Völlig außer Diskussion seien jene Anschauungen zu stellen, die in den Enzymen immaterielle Energiezentren sehen wollen (Arthus, 1886; Barendrecht, 1904).

Die hier erwähnte Spezifität der Enzymwirkung ist eine der Hauptgründe, weshalb man an strukturchemischen Vorstellungen über den Bau der Enzyme festhält.

Als irrtümlich haben sich die Behauptungen von G. Woker und Maggi, sowie von W. Biedermann erwiesen. Erstere wollten einen hydrolytischen Abbau der Stärke durch Formaldehydlösungen nachgewiesen haben (siehe dagegen Wohlgemuth, Sallinger, M. Jacoby, W. v. Kaufmann, Madelung[1]), letzterer glaubte durch Einwirkung von Salzen usw. die diastatische Wirkung erzielt zu haben (siehe dagegen Wohlgemuth 1919, E. Rothlin 1922, Th. Bokorny 1921, Teschendorf 1920). Dagegen sind die Bedingungen der Enzymbildung in der lebenden Zelle erfolgreich durch H. Euler und dessen Schülern studiert worden. Es ist sicher, daß man durch entsprechende Ernährung Hefen an die Vergärung an Galaktose gewöhnen kann, auch wenn ursprünglich eine „Galaktase" nicht nachweisbar war. „Möglicherweise handelt es sich nicht um eine Neubildung, sondern um eine Konstitutions- oder Konfigurationsänderung einer Komponente des Zymasekomplexes." „Die

1) Ber. d. d. chem. Ges. **49—52** (1916—1919).

Frage, ob und unter welchen Umständen es möglich ist, durch chemische oder physikalische Einflüsse in Zellen solche Enzyme zu erzeugen, welche sonst den betreffenden Mikroorganismen fremd sind, ist noch immer offen; sie ist auch schwer direkt zu entscheiden, da ja immer Anlagen zum betreffenden Enzym vorhanden gewesen sein können, so daß eine Neubildung dann nicht vorläge" (H. Euler).

Eigenschaften der Enzyme. Nach H. Euler dürften die Enzyme ganz verschiedenen Gruppen angehören und demgemäß recht verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen. Man darf daher die für die Enzyme angegebenen Merkmale nicht zu sehr verallgemeinern. Zu den beiden anderen Gruppen der Pflanzenstoffe unbekannter Art ist der Übergang insofern fließend, als auch für Enzyme eine Bildung von Antikörpern bekannt ist und gewisse Vitaminwirkungen in das Enzymsystem der Hefe eingerechnet werden (Biokatalysatoren, Coferment, Aktivatoren). Von den eigentlichen Antigenen unterscheiden sich aber die Enzyme durch den Mangel als Toxität, von den besser definierten Vitaminen durch das Fehlen der kurativen Wirkungen bei Ernährungsschäden. Antigene (Toxine) und Enzyme sind von den Vitaminen vor allem durch die weit größere Hitzeempfindlichkeit ihrer Lösungen unterschieden.

Von den chemischen Katalysatoren bekannter Art unterscheiden sich die Enzyme nicht sehr scharf, so daß man gerade die Unkenntnis ihrer chemischen Natur als sicherstes Abtrennungsmoment benützt und in Zukunft wohl eine Änderung in der Nomenklatur vornehmen wird, indem man etwa alle chemisch und physiko-chemisch genügend definierten Enzyme als Biokatalysatoren oder ähnlich bezeichnen wird. Die biogenen Fermente unterscheiden sich von den Katalyten meist dadurch, daß sie nicht in so kleinen Mengen wie letztere unverhältnismäßig große Umsetzungen auszuführen vermögen. Dies beruht darauf, daß die Enzyme vielfach vom Substrat oder den Reaktionsprodukten gebunden werden, daß die Reaktionsprodukte auf die weitere Umsetzung hindernd einwirken, daß die Enzyme während der Umsetzung verändert, geschwächt oder zerstört werden können, daß sie schließlich meist empfindlicher gegen sogenannte Gifte, d. h. Verderber der Katalyten sich erweisen.

Die Enzyme als Eiweißstoffe anzusprechen lag auch wegen ihrer physikalischen Eigenschaften nahe. Sie bilden colloidale wässerige Scheinlösungen, werden durch Alkohol, Schwermetallsalze gefällt, lassen sich aussalzen, dialysieren nicht oder schwer. Auch die Antikörperbildung wurde und wird vielleicht noch als Privilegium der Proteine betrachtet. Hinsichtlich der Fällbarkeit und Aussalzbarkeit ist aber stets noch zu entscheiden, ob es sich nicht um eine Adsorptionserscheinung handelt, indem die Enzyme eben nur mitgerissen werden. Es handelt

sich dabei um Oberflächenwirkungen, die mit der chemischen Natur der Enzyme in keinem direkten Zusammenhange stehen. Denn man kann die Fermentwirkung auch durch Schütteln der Fermentlösungen schwächen bis vernichten, man kann die Adsorption auch durch indifferente, unlösliche, feinverteilte Stoffe bewirken.

Die Enzyme entfalten bei recht verschiedenen Reaktionsbedingungen ihre maximale Wirkung. So verlangt Trypsin und die Peptasen alkalische Reaktion, für Katalase und Laccase ist neutrale Reaktion optimale Bedingung, für die Diastase, Invertase und Emulsin schwach saure, für Ricinuslipase stark saure. Für das Verständnis dieser Erscheinungen, wie der Adsorption und dem Ablauf der Enzymwirkungen überhaupt ist die Betrachtung der elektrolytischen Verhältnisse der Systeme von wesentlicher Bedeutung.[1] Um vergleichbare Resultate zu gewinnen, ist es wünschenswert, daß sich die Reaktion (die Wasserstoffionenkonzentration) während der Beobachtungen nicht ändert, was infolge der Umsetzungen, eventuell auch der Änderung des Enzyms selbst leicht möglich ist. Zu diesem Zwecke verwendet man sogenannte Puffergemische wie Phosphatmischungen (Sörensen) als Regulatoren.

Verhalten der Fermente gegen Temperaturänderungen. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Fermentreaktionen zu, um aber bald, mit Erreichung einer ziemlich niedrigen Grenze abzunehmen. Der Reaktionsbeschleunigung wirkt die Schädigung des Enzyms, das in wässeriger Lösung gegen höhere Temperaturen empfindlich ist, entgegen. Die maximale Wirkung wird bei dem als Temperatur-Optimum bezeichneten Wärmegrad erreicht.

Dieses Optimum liegt meist zwischen 40 und 60°, genauer zwischen 35 und 50°. Dieses Optimum ist aber selbst für ein und dasselbe Enzym keine Konstante und hängt insbesondere von Beimengungen ab. Sehr reine Enzympräparate sind am empfindlichsten, alkalische Reaktion setzt die Widerstandskraft stark herab.

Gewisse pflanzliche Proteinasen (s. Papayotin) haben ein ungewöhnlich hohes Temperaturoptimum, werden aber sehr schnell dann außer Wirkung gesetzt. Die Enzymwirkung ist bei tiefen Temperaturen gering, aber oft schon bei 0° deutlich nachweisbar, z. B. für Emulsin und Diastase. Bei 40° ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Stärkeabbaus durch Diastase 20mal größer als bei 0°. Bei Temperaturen, die rund um ca. 70° liegen, werden die meisten Fermente „abgetötet", d. h. irreversibel in ihrer Wirkung vernichtet.

Auch die Abtötungstemperatur ist nicht nur von Ferment zu Ferment verschieden, sondern hängt von äußeren Faktoren ebenfalls ab, so

1) Näheres s. bei Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, ihre Bedeutung für die Biologie usw. 1914.

von der Dauer der Wärmewirkung und insbesondere von der Verdünnung. Konzentrierte wässerige Lösungen sind beständiger als verdünnte; Lösungen oder Suspensionen in wasserfreien Flüssigkeiten kann man oft ohne Enzymschädigung recht hoch erhitzen; trockene Enzyme endlich vertragen meist Temperaturen von über 100°, manchmal noch beträchtlich höhere. Mitunter werden auch für Enzymlösungen höhere Temperaturen angegeben, die wenigstens bei kurzer Einwirkung das Enzym noch nicht vernichten. So sollen Oxydasen sogar Siedehitze auf kurze Zeit überstehen, Myrosin soll noch 90° ertragen.

Sehr resistent sind die Enzyme gegen niedrige Temperatur. Temperaturen von —100° und darunter schaden in der Regel nicht. Dadurch ist ein charakteristischer Unterschied gegenüber dem lebenden Plasma gegeben. Während durch Erhitzen auf Siedetemperatur Leben wie Fermentwirkung in der Pflanzenzelle erlischt, die Pflanze „abstirbt", wird beim Kältetod nur das Leben, d. h. die dem Leben charakteristische Selbstregulation und die Korrelation der Funktionen vernichtet, die einzelnen Fermentfunktionen vermögen dagegen, falls eine höhere Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit wieder vergrößert, ihren spezifischen Abbauarbeiten nachzugehen. Zum Unterschied vom „Absterben" bezeichnet man mit Trommsdorf (1902) diesen Vorgang, bei welchem die Enzymwirkung erhalten bleibt, als „Abtöten".

Über die Ursachen der Thermolabilität der Enzyme ist man nicht ganz im klaren. Zur Erklärung genügt vielleicht die durch Koagulation der Eiweißstoffe bewirkte Mitfällung oder Adsorption und damit verbundene Vernichtung der Flächenwirkung, die mit dem Zustand der colloidalen Lösung zusammenhängt. Manche Forscher (O. Loew, Euler, Panzer) haben nach chemischen Erklärungen gesucht und die Inaktivierung auf Reaktionen mit Begleitstoffen oder Veränderungen labiler Gruppen in den Fermenten selbst zurückführen wollen.

Weitere Einflüsse auf die Fermentwirkung. Von anderen Energieformen zeigt sich insbesondere ultraviolette Strahlung sehr schädigend Nach Tappeiner und Jodlbauer wirkt ultraviolettes Licht auch bei Sauerstoffabschluß zerstörend, während grelles Sonnen- und elektrisches Licht allem Anscheine nach noch des Luftsauerstoffes bedürfen, um die Fermentwirkung zu vernichten. Diese Fähigkeit des Lichtes wird durch sensibilisierende Farbstoffe erhöht; sie bedarf des wässerigen Mediums.

Je nach der günstigen oder ungünstigen Beeinflussung des enzymatischen Prozesses unterscheidet man Aktivatoren und Paralysatoren desselben. Ob es sich dabei immer um bestimmte Stoffe handelt, denen die betreffende Änderung im Verlauf des Vorganges zuzuschreiben ist, erscheint fraglich. Jedenfalls sind diese Faktoren oft nicht chemisch definierbar. Ebenso ist die Art des Eingriffs oft nicht erkennbar. Es kann sich nämlich um eine Zerstörung des Ferments, aber auch um

eine Veränderung des Substrates, vielleicht auch nur um indirekt wirkende Faktoren handeln, die etwa das Milieu des Prozesses beeinflussen oder auf die Aktivatoren bzw. Paralysatoren reagieren. Letztere können wieder spezifischer oder nicht spezifischer Art sein.

Als Profermente oder Zymogene bezeichnet man an sich unwirksame Vorstufen der Enzyme, die zur Entfaltung ihrer Tätigkeit eines Aktivators bedürfen. Oft sind verdünnte Säuren, d. h. Wasserstoffionen für diesen Zweck einzig erforderlich, so für die hydrolytischen Fermente der ruhenden Samen. Mitunter ist überhaupt nur die Gegenwart von Ionen irgendwelcher Art Bedingung und es kann, wie bei der Diastase, bereits Kochsalz das Zymogen aktivieren. Zu den spezifischen Aktivatoren leiten dann hinüber z. B. manche Mineralsalze: Eisen- und Manganverbindungen bei Oxydasen, Kalksalze bei den auf Pektinkörper eingestellten Fermenten; Salze der Gallensäuren bei Lipasen und schließlich bis auf weiteres nicht näher charakterisierbare Stoffe, also „biologische" Faktoren, die dann mit einem eigenen Namen belegt worden sind, die Kinasen.

Eine ähnliche Gruppe von Aktivatoren bezeichnet man als Kofermente oder Koenzyme; ein solches ist z. B. für die Wirkung des Enzyms der Alkoholgärung wichtig. Ebenso spielen sie bei den fermentativen Oxydationen eine Rolle. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich zum Teil um wirkliche Fermente, obwohl auch definierbaren Verbindungen die Rolle von Koenzymen zugesprochen wurde. Es sind offenbar solche Enzyme, deren korrelatives Zusammenarbeiten mit dem Hauptenzym letzterem erst die Möglichkeit der Wirkung gibt.

Säuren wirken allgemein, nicht nur bei der Zymogen-Aktivierung begünstigend; dabei kommt in der Regel die Natur des Anions nicht in Betracht, doch hat man z. B. bei der Lipase aus Ricinussamen eine spezifische Begünstigung durch Milchsäure gefunden. Metallsalze wirken in der Regel schädlich, wenn wir von den oben genannten absehen. Die Beeinflussung durch Alkali- und Neutralsalze ist recht verschieden. So kann Natriumfluorid, das als Bakteriengift fäulnis- und gärungswidrig sich verhält, zwar viele Enzyme, besonders Lipasen stark schädigen, die Auflösung der Zellwände von Leguminosensamen durch Cytase dagegen unterstützen. Die Blausäure ist im allgemeinen als Enzymgift zu betrachten; ausgesprochen zeigt sich die Enzymschädigung aber nur bei der Katalase; für Papayotin ist sie sogar als Aktivator zu betrachten. Öfter ist übrigens beobachtet worden, daß ein Paralysator in ungemein geringer Konzentration als Aktivator wirken kann.

Zu den hemmenden Stoffen oder Paralysatoren gehören zunächst die ausgesprochenen Fermentgifte, zu denen noch Schwefelwasserstoff, Nitrite, Hydroxylamin, Phenol außer der Blausäure gerechnet werden kann; ferner viele Schwermetallsalze, besonders Sublimat. Weiter

Sauerstoff in Gegenwart von Licht und namentlich Ozon, wie überhaupt alle starken Oxydationsmittel. Dabei findet eine völlige Vernichtung des Enzyms statt, während z. B. Quecksilber nur so lange die Wirkung lähmt, als es sich in Berührung mit den reagierenden Stoffen befindet.

Vielfach studiert und von praktischer Bedeutung ist der Einfluß der zahlreichen organischen Antiseptika, die die Bakterienwirkung bei enzymatischen Prozessen verhindern. Die meisten Antiseptika hemmen auch die Enzymwirkung, aber in sehr ungleichem und oft nur geringem Grade. Weingeist und andere Alkohole schädigen wenig, ebenso die meisten Hypnotica; Formaldehyd kann zu den Enzymgiften gezählt werden, da er, wahrscheinlich durch seine Wirkung auf die Proteine, schon in kleinen Mengen viele Fermente schädigt. Auf Invertase ist übrigens sein Einfluß gering und Diastase sowie Oxydasen sollen gar nicht gehemmt werden. Das als Antiseptikum viel angewandte Chloroform hemmt alle Fermente und wird jetzt zweckmäßig durch andere Mittel ersetzt, so durch die von Vandervelde empfohlene Lösung von Jodoform in Aceton. Als wenig enzymschädigend und dabei die Bakterienbildung unterdrückend haben sich ferner Toluol und Thymol bewährt.

Zu den spezifisch hemmenden Verbindungen kann man allgemein die Spaltungsprodukte des Substrates zählen. Also nicht nur solche Abbauprodukte, wie etwa Säuren, sondern auch chemisch indifferente Verbindungen wirken der Spaltung entgegen. Nach Henri soll dies seinen Grund darin haben, daß das Enzym an das Substrat gebunden wird und mit der Zunahme der Spaltungsprodukte die wirksame Masse zurückgedrängt wird.

Solche Enzymhemmungen sind für alle Fermentgruppen nachgewiesen; für Glucosidasen besonders von Armstrong, für Peptasen von Abderhalden (siehe oben). Am wahrscheinlichsten ist es, daß diese Hemmung auf Gleichgewichtsstörungen beruht und durch Zusatz der Spaltungsprodukte der Prozeß im synthetischen Sinne gelenkt wird. Diese Hemmung durch Spaltprodukte ist ganz spezifisch; so wird nach Armstrong z. B. Invertase durch Glucose und Fructose, nicht aber durch Mannose und Mannit, Galactose und Dulcit gehemmt.

Noch spezifischer sind die als Antifermente bezeichneten Paralysatoren, die durch Vorbehandlung von Tieren mit den entsprechenden Fermenten aus deren Blutserum gewonnen werden können. Die erste derartige Beobachtung stammt von Hildebrandt (1893), der nach intravenöser Injektion von Mandelemulsin ein die Emulsinwirkung hemmendes Serum aus dem Blut des Versuchstieres gewann. Später sind solche Anti-Enzyme auch für Diastasen, Lipasen, Proteinasen, Urease u. a. gewonnen worden. Für Katalase ist dies bisher nicht gelungen. Die synthetische Fähigkeit dieser Antifermente ist bestritten. Die Antifermente zeigen nun eine sehr weitgehende Spezifität. Die Antikörper

von Enzymen aus tierischen Organen wirken nicht auf die entsprechenden pflanzlichen Enzyme und umgekehrt. Ja man hat sogar beobachtet, daß Antifermente nur auf das Ferment wirkten, das zur Injektion benuzt wurde. So soll es nach Landsteiner und v. Eisler artspezifische Trypsine geben, was aber bestritten worden ist. Möglicherweise treten nur dort Antikörper auf, wo das injizierte Enzympräparat noch mit Eiweißresten verbunden war, so daß das Antigen die Antwort auf die Eiweißreaktion bedeutet.

Ehe wir zu einer systematischen Einteilung der Fermente übergehen, die sich auf deren spezifische Wirkung gegenüber konstitutiv verschiedenen Verbindungsklassen gründet, ist es angezeigt, auf die schon wiederholt hervorgehobene Spezifität der Enzyme etwas näher einzugehen.

Ein Enzym vermag in der Regel nur konstitutiv sehr nahestehende Verbindungen zu spalten, wogegen eine Verbindung von verschiedenen Fermenten nach verschiedenen Richtungen abgebaut werden kann, wofür der Traubenzucker und seine Umwandlung in den mannigfaltigen Gärungsprozessen wohl das instruktivste Beispiel liefert. Vermag ein Enzympräparat wesentlich verschiedene Reaktionen zu katalysieren, so nimmt man mit Recht an, daß es eben verschiedenartige Enzyme einschließt.

Die Spezifität ist bei den einzelnen Enzymgruppen recht verschieden und z. B. bei den proteolytischen lange nicht so ausgesprochen wie bei den Gärungsfermenten und den glucosidspaltenden, bei welchen diese auch am besten studiert wurde. Bei näherer Kenntnis des Chemismus der Spaltung wird auch die Ursache der Spezifität dem Verständnis näher gebracht; so hängt die Gärfähigkeit der Kohlenhydrate mit drei Kohlenstoffatomen oder einem Multiplum von 3 (6 und 9) offenbar zusammen mit dem Abbau zu Verbindungen der C_3-Reihe.

Besonders wichtig und bemerkenswert ist das verschiedene Verhalten der Enzyme gegen optische Antipoden und gegen stereochemisch differenzierte Verbindungen überhaupt.

Auch Verbindungen ohne asymmetrische Kohlenstoffatome, der gleichen Klasse angehörig, können gegen Enzyme ein verschiedenes Verhalten zeigen, wie auch unorganische Katalysatoren, z. B. Säuren, sich vielfach, insbesondere bei Esterspaltungen, ungleich gegenüber sehr nahe verwandten Verbindungen verhalten. Hier sind wohl auch sterische Hindernisse maßgebend, aber es scheint, daß die Unterschiede in der Angreifbarkeit in solchen Fällen nur quantitativer Art sind und eine geringe, d. h. sehr langsame Spaltung doch eintreten dürfte. Der Spaltung unterliegen meist nicht nur die natürlichen Repräsentanten einer Verbindungskategorie, sondern auch deren Homologe.

Auch bei der vielstudierten Spezifität der Fermente gegenüber optischen Antipoden scheint nicht immer der Gegensatz ein ganz scharfer

zu sein und der als nicht angreifbar kurz bezeichnete nur ungleich langsamer angegriffen zu werden. Dafür spricht insbesondere die Beobachtung an Mikroorganismen, die auch den körperfremden Anteil zugeführter Razemate oft nachweislich, wenn auch viel langsamer zu verwerten vermögen.

Das eigentümliche Verhalten der Enzyme gegen optische Antipoden hat E. Fischer durch sein populär gewordenes Gleichnis vom Schloß und Schlüssel versinnbildlicht.

Nomenklatur der Enzyme. Die gebräuchliche Bezeichnung der Enzyme bezieht sich auf die Art der umgewandelten Substanz, des Substrats. Man hängt dem Stamm des Substratnamens die Endsilbe -ase an (Duclaux). Der Vorschlag H. Eulers (1911), die neuerdings mehrfach studierten synthetisch wirkenden Enzyme durch die Endsilbe -ese zu charakterisieren, hat Anklang gefunden, dürfte sich aber nur dann durchsetzen, falls es sich um nachweislich spezifisch synthetisch wirkende Enzyme handelt und nicht um bloße Umkehrungen hydrolytischer Spaltungen. C. Neuberg hat übrigens ein solches jüngst entdecktes Ferment (siehe unten) als Carboligase bezeichnet. Derselbe Autor hat das Ketocarbonsäuren entcarboxylierende Ferment Carboxylase genannt, ein Name, der also die Art des Abbaues, nicht aber jene des Substrats benennt. Eine solche Bezeichnungsweise ist dann am Platze, wenn das Ferment wenig spezifisch ist, wie es auch bei der Carboxylase der Fall ist, oder wenn die Art des Abbaues durch die Benennung des Substrats zu wenig gekennzeichnet ist. So ist z. B. die Maltase gewiß ein Enzym, das die Biose Maltose in 2 Moleküle Glucose spaltet. Dagegen könnte man unter Glucasen alle möglichen enzymatischen Umwandlungen des Traubenzuckers verstehen, und es war daher ganz am Platze, daß man dem später als Enzymkomplex erkannten Gärungsenzym der alkoholischen Gärung einen besonderen Namen wie „Zymase“ gab.

E. O. v. Lippmann[1] bemühte sich um eine rationellere Nomenklatur der Enzyme. Danach sollte sowohl Substrat als Reaktionsprodukt, bzw. bei mehreren Produkten das wichtigste oder charakteristischste genannt werden. So wäre jenes Enzym, das Stärke zu Traubenzucker abbaut, als Amylo-Glukase zu bezeichnen, jenes, das Stärke zu Maltose hydrolisiert, als Amylo-Maltase und jenes, welches Maltose in Traubenzucker überführt, als Malto-Glukase.

Für eine ganze Reihe von Enzymen sind noch die älteren Namen gebräuchlich, wie Emulsin, Pepsin, Trypsin, Invertin. Benennungen wie Tryptase, Invertase folgen nur scheinbar der neueren Nomenklatur, denn sie nehmen doch keine Rücksicht auf das Substrat. Das Wasserstoffsuper-

1) E. O. v. Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. **36**. 331 (1903). — Chem.-Zeitg. **38**. 81 (1914).

oxyd spaltende Ferment wird allgemein als Katalase bezeichnet, womit diese Reaktion als das Prototyp einer Katalyse gekennzeichnet wird.

Einteilung der Enzyme. Man teilt die Fermente ein in: Hydrolasen (Hydratasen), Oxydasen, Reduktasen, Katalasen, Koagulasen, Syntheasen, Gärungsenzyme, einzelne Enzyme, wie z. B. die Carboxylase.

Die Hydrolasen oder Hydratasen umfassen die Großzahl der Fermente. Es ist ihre Aufgabe, die Spaltung (Hydrolyse) der zusammengesetzten Verbindungen zu einfachen im Organismus zu beschleunigen. Je nach der Art der zu spaltenden Stoffe unterscheidet man: Carbohydrasen oder Polysaccharasen, Glukosidasen, Esterasen (Lipasen), Amidasen, Proteasen, die Fermente des Nucleinsäure-Stoffwechsels usw.

Oxydasen und Reduktasen werden jetzt, wie bereits erwähnt, als identisch angesehen, und auch die Katalase wird zu den Oxydo-Reduktasen gezählt. Auch bezüglich der Syntheasen ist bereits gesagt worden, daß sie, insofern sie den Zusammenschluß einfacher Verbindungen beschleunigen, nicht als neue Gruppe zu zählen sind. Andere, nämlich wahre Synthesen befördernde Enzyme werden gleich noch unter einem anderen Gesichtspunkt zu erwähnen sein. Auch die Koagulasen haben als besondere und einheitliche Gruppe wohl keine Existenzberechtigung, da Koagulationen oder solchen ähnliche Ausfällungen durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden können. Gärungsenzyme schließlich ist nur ein Verlegenheitsausdruck für jene Enzymkomplexe, die die in ihren Einzelheiten unübersichtlichen Gärungserscheinungen beschleunigen. Sie wurden bereits zum Teil in ihre Einzelenzyme zerlegt, und unter diesen spielen die Mutasen sowie die Carboxylase eine wesentliche Rolle. Das Bemerkenswerte dieser Gärungs-Enzym-Wirkungen ist die Lostrennung von C-C-Bindungen, wie sie hauptsächlich als Carboxylasewirkung, der Lostrennung des Kohlensäurerestes aus Ketoncarbonsäuren, studiert wurde.

Mit der Wirkung der Carboxylase ist aber nur die Ablösung eines Restes vom Kohlenstoffgerüst verknüpft. Sie hat ihr Gegenstück in der von L. Rosenthaler[1] aufgefundenen asymmetrischen Cyanhydrinsynthese, die es gestattet, unter Ausnützung eines Teilferments des Emulsins (σ-Oxynitrilase, Oxynitrilese) Aldehyde mit Blausäure zu Cyanhydrinen zu kondensieren, die dann durch Hydrolyse zu optisch aktiven Carbonsäuren umgewandelt werden können. Nun gelang es aber kürzlich C. Neuberg[2], auch eine enzymatische Synthese (Kondensation) von Aldehyden untereinander durchzuführen, die Ähnlichkeit mit jenen echten Synthesen hat, nach welchen man sich die Bildung längerer Kohlenstoffketten in natür-

1) L. Rosenthaler, Biochem. Zeitschr. **14**. 238 (1908). — Fermentforschung **5**. 334 (1922).

2) C. Neuberg u. J. Hirsch, Biochem. Zeitschr. **115**. 282 (1921). — C. Neuberg u. H. Ohle, ebd. **127**. 327 (1922).

lichen Prozessen vorstellen mußte. Er wies im Hefenauszug ein Enzym nach, das er Carboligase nannte, welches gärenden Zuckerlösungen zugesetzten Benzaldehyd in ein Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit Acetaldehyd überführt.

Die Möglichkeit, enzymatische Wirkungen an künstlichen oder künstlich gemischten natürlichen Substraten näher studieren zu können, vermag zur Erkenntnis mancher biochemischer Vorgänge beizutragen, die uns als solche kaum zugänglich erscheinen. Solche Erfolge, wie der eben genannte, erwecken die Hoffnung, daß auch die synthetischen Vorgänge in den Organismen allmählich dem experimentellen Studium sich werden erschließen lassen.

Die spezielle Enzymchemie gehört nicht mehr ins Gebiet der „Chemie der Pflanzenstoffe", sondern in jenes des pflanzlichen Stoffwechsels.

Nachträge.

Zu S. 50. Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen. 2. Aufl. Bd. 2. 1920; Bd. 3. 1921. — V. Grafe, Chemie der Pflanzenzelle. 1922. — F. Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie. 4. Aufl. Bearbeitet von B. Prager u. P. Jacobson. Erscheint seit 1918. — P. Brigl, Die chemische Erforschung der Naturfarbstoffe. 1921. — A. G. Perkin u. A. E. Everest, The natural organic Colouring Matter. 1919.

Zu S. 82. S. Dezani (Staz. speriment. agrar. ital. **53**. 438, 1920) gibt Rhodanwasserstoffsäure für zahlreiche Cruciferen an.

Zu S. 84. Über die Verbreitung von Oxalsäure und Oxalaten siehe N. Patschovsky, Ber. d. d. bot. Ges. **36**. 542, 1919.

Zu S. 86. Nach L. Rosenthaler (Schweiz. Apoth. Ztg. **57**. 571, 1919) ist freie Blausäure im Pflanzenreich nicht sicher nachgewiesen. Der überwiegende Anteil ist in blausäureführenden Pflanzen glukosidisch gebunden, doch findet man auch nicht glukosidisch gebundene, so in Knospen von Prunus laurocerasus, den Blättern von Sambucus nigra.

Zu S. 88. Malonsäure fand E. O. v. Lippmann neben Bernsteinsäure in vergorenem Absüßwasser der Zuckerfabrikation (Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 2069, 1920).

Zu S. 91. Milchsäure kommt in Blättern der Himbeere und Brombeere vor (H. Franzen u. E. Stern, Zeitschr. f. physiol. Chem. **115**. 270; **116**. 166, 1921). Von den früher schon angegebenen Fundorten werden Opium, Ricinus und Sisalagave anerkannt.

Zu S. 92. E. Rouge (Schweiz. Apoth. Ztg. **59**. 157, 1921) gibt an, im Assimilationsgewebe Glycolaldehyd nachgewiesen zu haben, während Formaldehyd, Glycerinaldehyd und Dioxyaceton als vermutete Zwischenstufen der Kohlensäureassimilation nicht gefunden wurden.

Zu S. 95. Über die Bildung von Glycerin und Acetaldehyd bei der Hefengärung von Zucker in Gegenwart von Sulfiten usw. siehe die zahlreichen neueren Arbeiten von C. Neuberg (Biochem. Zeitschr.) sowie Connstein und Lüdecke, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 1385, 1919. Das Gärungsglycerin war während des Krieges von Bedeutung. In Amerika arbeitete man nach I. R. Eoff in sodaalkalischer Lösung (Melasse-Gärung). Nach verschiedenen Verfahren werden neuerdings auch Aceton und Butylalkohol durch Gärung gewonnen (H. B. Speakman, Journ.

Soc. Chem. Ind. **38**. 155, 1919; Verarbeitung von Mais in Toronto während des Krieges. Reilly und Mitarb., Biochem. Journ. **14**. 229, 1920. E. Ricard, Englisch. Patent 130666). — Die Grundlagen hierzu schufen Fernbach (1912) und Weizmann (1915).

Zu S. 104. Nach A. Grabner (Monatsh. f. Chem. **42**. 287, 1922) ist die Rapinsäure mit der gewöhnlichen Ölsäure identisch. H. C. T. Gardner (Pharm. Journ. **109**. 154, 1922) bezeichnet das Öl von Gynocardia als falsches Chaulmoograöl (s. a. Power, Journ. Chem. Soc. **1904**, **1905**). Das Chaulmoograöl des Handels, aus welchem das gegen Lepra empfohlene gynocardsaure Natrium hergestellt wird, stammt von Hydnocarpus (Taraktogenos) Kurzii. Es besteht aus Glyceriden von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$, deren höchstes Homologes die Chaulmoogra- oder Gynocardsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, F. 68°, bildet.

Zu S. 109. β-γ-Hexenol wurde auch im ätherischen Öl fermentierter Teeblätter gefunden (Van Romburgh, Ref. Chem. Zentralblatt 1920 I. 83).

Zu S. 110. Crotonylsenföl zu ca. 0,5% der Samen von Brassica campestris chinoleifera (Colza) (A. Viehoever, Clevenger und Ewing, Journ. Agric. Research. **20**. 117, 1920).

Zu S. 111. Die Konstitution des Linalools bestätigten durch Totalsynthese L. Ruzicka und V. Fornasir (Helv. chim. Acta **2**. 182, 1919).

Zu S. 112. M. T. Ellis (Biochem. Journ. **12**. 160, 1918) fand im unverseifbaren Anteil des Ätherextrakts der vegetativen Organe des Weizens einen Alkohol der Formel $C_{20}H_{42}O$, F. 83° (das isomere Hydrophytol ist natürlich noch nicht nachgewiesen; es bildet ein bei 202° siedendes Öl). Der Alkohol gab weder die Farben- noch die Digitoninreaktion der Sterine.

Zu S. 116. Fumarsäure im Hirtentäschelkraut (Capsella bursa pastoris) als saures Kaliumsalz neben l-Inosit (L. Zechmeister und P. Szécsi, Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 172, 1921). Sie entsteht in freier Form als Oxydationsprodukt von Rohrzucker in einem durch Aspergillus fumaricus bewirkten Gärungsprozeß (C. Wehmer, ebd. **51**. 1663, 1918; **52**. 562, 1919 — s. a. F. Ehrlich, ebd. **52**. 63, 1919).

Zu S. 118. Konstitutionsbeweis für das Glutamin: H. Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chem. **114**. 192 (1921).

Zu S. 121. Eine Kohlenhydratsäure kommt auch frei im wässerigen Auszug der Blätter vor. Zu 0,25% der frischen Blattsubstanz der Edelkastanie (Curtius und Franzen 1916).

Zu S. 125. Lactarinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, eine Ketostearinsäure, fand J. Zellner (Monatsh. f. Chem. **41**. 443, 1920) bei Lactarius rufus und Lactarius pallidus, während der Milchsaft von Lactarius velerens in der Hauptsache aus einem Gemische von Stearinsäure und Harzen besteht, die in einer wässerigen Lösung von Kohlenhydraten und Eiweiß emulgiert sind (Zeitschr. f. physiol. Chem. **111**. 293, 1920).

Zu S. 126. Diacetyl wird nach Mazé (1918) neben Acetylmethylcarbinol von zwei Bakterienarten neben anderen Ketonkörpern (Brenztraubensäure) als Oxydationsprodukt von Milchsäure gebildet. Das Acetylmethylcarbinol ist ferner gefunden worden: im Apfelweinessig (R. W. Baliern, 1917), in den wässerigen Auszügen von eingesäuerter Zuckerhirse (Friedemann und Dowell, 1919), unter den Produkten der Oxydation von Glycerin durch Bakt. subtilis (E. Aubel, 1921), bei der Vergärung von Zucker durch B. subtilis, B. lactis aerogenes, B. prodigiosus, Staphylokokken und Milzbrandbakterien (M. Lemoigne, C. r. soc. de biolog. **82**. 234, 984, 1919).

Zu S. 128. Über die Konfiguration der Digitoxose siehe Kiliani, Ber. d. d chem. Ges. **55**. 75, 1922.

Zu S. 132. Die Digitalose leitet sich von der Isorhamnose ab (Kiliani, l. c.).

Zu S. 135. Floridose nennt E. Takahashi (Pharm. Weekbl. **57**. 330, 1920) eine aus verschiedenen Algen durch Hydrolyse eines schleimartigen Stoffes gewonnene Aldohexose, die der Galaktose ähnlich ist, aber bei der Oxydation keine Schleimsäure liefert. Rechtsdrehend, F. 152—153°. d, l-Galaktose fand kürzlich E. O. v. Lippmann (Ber. d. d. chem. Ges. **55**. 3038, 1922) bei einem rauchbeschädigten Quittenbaum.

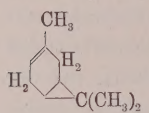
Zu S. 136. Über die Konstitution der Sedoheptose siehe F. B. La Forge, Journ. Biol. Chem. **42**. 367, 375, 1920. Ihr Reduktionsprodukt, der Sedoheptit, ist identisch mit Volemit. 2,3-Butylenglykol begleitet meist Acetylmethylcarbinol bei Bakteriengärungen. Lemoigne fand es auch bei der Vergärung von Kohlenhydraten durch Cholerabakterien, Diphteriebazillen und verwandten Mikroben (C. r. soc. de biolog. **83**. 336, 1920).

Zu S. 143. G. Tanret fand Chinasäure in den Blättern der Zeder und Lärche, nicht aber in jenen der Tanne, des Wacholders und von Taxus (C. r. de l'acad. **172**. 234, 1921).

Zu S. 144. Ein Isomeres des Sedanolids ist das Cnidiumlacton im ätherischen Öl einer chinesischen Droge von Cnidium officinale stammend. Daneben ein Ester, der bei der Verseifung Cnidiumsäure, $C_{22}H_{36}O_8$ und den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ liefert (Y. Murayama, Chem. Zentralbl. 1922, I. 416). Über Anemoninderivate siehe Asahina und Fujita, Chem. Zentralbl. 1921, III. 484, 1411. Santonin ist zu ca. 1% auch in den Blättern von Artemisia brevifolia enthalten (Greenish und Pearson 1921). Die Konstitutionsformel des Santonins von Cannizzaro ist nach, Wedekind (Chem. Ztg. 1919, Nr. 104) etwas zu modifizieren. Über Oxysantonine: Cusmano, Gazz. chim. ital. **48**. I. 248, 1919; über Artemisin: Bertolo, ebd. **50**. I. 109, 114, 1920.

Zu S. 150. Moslen wurde ein im ätherischen Öl von Mosla japonica, M. grosseserrata und im Ajowanöl vorkommendes Dihydrocymol mit

Doppelbindungen im Kern genannt (Y. Murayama, Chem. Zentralbl. 1922. I. 199). Im indischen Terpentin aus Pinus longifolia fand J. L. Simonsen (Journ. Chem. Soc. **117**. 570, 1920) ein bicyklisches Terpen d-Caren und ein tricyklisches Sesquiterpen d-Longifolen. d-Caren (Formel nebenstehend) bildet ein farbloses Öl von eigenartigem süßlichen Geruch, Kp_{705} 168—169°. Über Olibanole s. E. Fromm und R. Klein, Annal. d. Chem. **425**. 208, 1921). — Das Piperiton von Eucalyptusarten (J. Read und H. G. Smith, Journ. Chem. Soc. **119**. 779, 1921) und dem ätherischen Öl von Andropogon Iwarancusa (J. L. Simonsen, ebd. **119**. 1644, 1921) ist d-△1-p-Menthenon-3 und ist identisch mit dem von Roberts (1915) gefundenen Menthenon, sowie dem Keton des Campheröls und japanischen Pfefferminzöls (Schimmel u. Co., 1922).



Das Leptospermol, $C_{14}H_{26}O_4$, ist ein Phenol des ätherischen Öls von Leptospermum flavescens. Zitronenartig riechende Flüssigkeit. Inaktiv; Kp_{770} 275—278° (A. R. Penfold, 1921).

Zu S. 158. L. Ruzicka und J. Meyer (Helv. chim. Acta **4**. 505 1921) konnten Cadinen durch Erhitzen mit Schwefel zu einem Naphtalinkohlenwasserstoff dehydrieren und so experimentell den Zusammenhang der Sesquiterpene mit dem Naphtalin bestätigen. Das Machilol, $C_{15}H_{26}O$, Nadeln, F. 79 —80°, linksdrehend, im Machilusöl von Machilus Kusanoi bildet eine Dihydroxylverbindung, die mit jener aus dem Atractylol gewonnenen identisch ist (S. Takagi, 1921).

Zu S. 161. Über die Konstitution des Kautschuks s. C. Harries und F. Evers, Chem. Zentralbl. 1921. III. 1358; R. Pummerer, Chem.-Ztg. 1922, Nr. 117; F. Kirchhoff, ebd. 1922, Nr. 139.

Zu S. 165. Über die Konstitution des Cholesterins s. Windaus und Mitarb., Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 1915 (1919); **53**. 488, 614 (1920); **54**. 1059 (1921). — Zeitschr. f. physiol. Chem. **115**. 257 (1921). — Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen **1919**. 237.

Xanthosterin, $C_{23}H_{39}OH$, weiße Nadeln, F. 213—214°, in der Rinde von Xanthoxylum Budrunga (H. Dieterle, Arch. d. Pharm. **257**. 260, 1919).

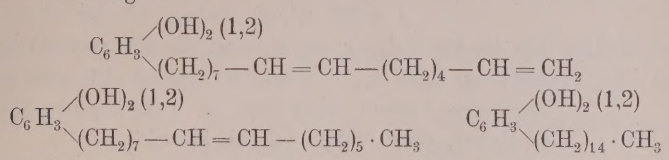
Arbusterin, $C_{26}H_{43}OH + H_2O$, Blättchen, F. 129°, linksdrehend; im Öl der Samen von Arbutus unedo [G. Sani, Atti R. Accad. dei Lincei (5) **29**. I. 59 (1920)].

Ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, F. 186—187°, Kristalle, rechtsdrehend, neben einem Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_6$ und einem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{56}$ bei Viburnum prunifolium (F. W. Heyl und Barkenbus, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**. 1744, 1920).

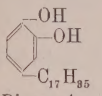
Zu S. 168. Mycosterin, $C_{32}H_{48}O_2$, F. 159—160°, linksdrehend, von T. Ikeguchi (Journ. Biol. Chem. **40**. 175, 1919) aus verschiedenen Pilzen dargestellt, soll keine Doppelbindung enthalten und dem Stigmasterin

nahestehen. J. Smedley und E. M. Thomas (s. S. 441) halten es mit Ergosterin identisch, dem sie drei Doppelbindungen zusprechen.

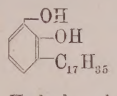
Zu S. 175. Das sogenannte Urushiol (R. Majima, Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 1907, 1920; **55**. 172, 191, 1922) erwies sich als ein Gemenge, das neben der doppelt-ungesättigten Verbindung, $C_{21}H_{32}O_2$, noch bis 10% Hydroverbindungen, $C_{21}H_{34}O_2$ und $C_{21}H_{36}O_2$, enthält. Die Konstitution dieser Verbindungen ist:



Dem Japanlack verwandt sind: Burmalack („Thitsi"), enthält Thitsiol, $C_{23}H_{36}O_2$, daneben viel gesättigte Verbindung. Indochinalack enthält Laccol, $C_{23}H_{36}O_2$. Ebenso ist Laccol enthalten im Formosalack von Semeocarpus vernicifera und im Tsutaurushilack von Rhus ambigua oder Rhus orientalis, vielleicht auch bei Rhus toxycodendron. Alle diese ungesättigten Phenole sind mehr oder weniger heftige Hautgifte.



Hydrothitsiol (1,2-Dioxy-4-n-heptadecylbenzol)



Hydrolaccol

Zu S. 179. Der Farbstoff der Henna (Lawsonia inermis) ist das Lawson, $C_{10}H_6O_3$, hellgelbe oder orangefarbige Kristalle, F. 192—195°. Es ist 2-Oxy-1,4-Naphtochinon (G. Tommasi, Gazz. chim. ital. **50**. I. 263, 1920).

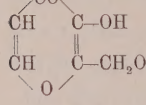
Zu S. 182. Morindon ist wahrscheinlich 3,4,8-Trioxy-7-Methyl-Antrachinon. Die Wurzelrinde von Morinda citrifolia enthält außerdem Rubiadin- und Alizarinmethyläther (J. L. Simonsen, Journ. Chem. Soc. **113**. 766, 1918; **117**. 561, 1920).

Zu S. 184. Santalin ist nach P. O'Neill und A. G. Perkin (Journ. Chem. Soc. **113**. 125, 1918) $C_{24}H_{22}O_8$. Im Cambalholz (Camwood) ist ein isomerer Farbstoff, Isosantalin, vorhanden, daneben ein Farbstoff $C_{24}H_{24}O_7$, der als Desoxysantalin bezeichnet wurde; er wurde neben Santalin auch im Sandelholz gefunden. Das afrikanische Rotholz (Barwood) enthält neben Santalin die schon von Weidel (1870) beschriebenen Verbindungen Santal, $C_{16}H_{12}O_6$, und den jetzt Santalon genannten roten Farbstoff, $C_{22}H_{15}O_4(OCH_3)_3$, der wahrscheinlich Desoxysantalinmonomethyläther ist.

Zu S. 191. Neben Zingeron fand H. Nomura (Chem. Zentralbl. 1921. I. 1016) das ungesättigte Shogaol, $C_{17}H_{24}O_3$, wahrscheinlich $4-(OH)-3-(OCH_3)\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot C_9H_{17}$. Hellgelbes Öl.

Zu S. 201. Nach W. Borsche und A. Roth (Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 2229, 1921) besteht das Kawaharz zu etwa 70—75% aus Kawasäure, $C_{13}H_{12}O_3$, gelbe Nadeln, F. 164—165°. Sie ist wahrscheinlich Cinnamalacetessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_2COOH$. Murakami (1918) fand im Kawaharz Desmethoxy-Yangonin, $C_{14}H_{12}O_3$, F. 133°, β-Methysticinsäure, $C_{14}H_{10}O_3$, F. 175°, und Kawasäure, welcher Murayama und Mayeda (1921) die Formel $C_{14}H_{13}O_4(OCH_3)$ geben.

Zu S. 210. Bei der Einwirkung von Aspergillus glaucus auf Glycerin entsteht die Verbindung $C_6H_6O_4$, die ein Oxymaltol ist und nebenstehender Formel entspricht (F. Traetta Mosca und M. Preti, Gazz. chim. ital. **51**. II. 269, 1921).



Chelidonsäure kommt vor: in den Samen von Sabadilla officinarum, in den Blättern von Convallaria majalis (E. Stransky, Arch. d. Pharm. **258**. 56, 1920), in den Blättern von Gloriosa superba (E. O. v. Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 2069, 1920). Die Synthese der Meconsäure (H. Thoms und R. Pietrulla, Ber. d. pharm. Ges. **31**. 4, 1921) lehrte, daß ihr doch die bereits von Peratoner (1897) zugesprochene Konstitution einer 3-Oxychelidonsäure zukommt.

Zu S. 212. Flavon konnte von H. Brunswick (1922) außer bei 25 Primulaarten in 3 Arten Dionysia nachgewiesen werden.

Zu S. 223. In Belladonnablättern fanden A. Goris und A. Larsonneau (Bull. Scienc. Pharmac. **28**. 499, 1921) flüchtige Basen, N-Methylpyrrolin, N-Methylpyrrolidin, die also den von Pictet angegebenen Protoalkaloiden entsprechen.

Die Konstitution des Cuskhygrins ist nach K. Heß und H. Fink (Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 781, 1920): $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_4H_7 \cdot NCH_3)_2$.

Zu S. 224. Oxyhygrinsäure (N-Methyl-Oxyprolin), $C_6H_{11}NO_3 + H_2O$, kristallisiert, linksdrehend; in der Rinde von Croton gubouga (J. A. Goodson und H. W. B. Clewer, Journ. Chem. Soc. **115**. 923, 1919).

Zu S. 236. Über die Konstitution des Skopolins siehe K. Heß, Zeitschr. f. angew. Chem. **34**. 393, 1921; J. Gadamer und F. Hammer, Arch. d. Pharm. **259**. 110, 1921.

Cytisolin ist Py-2-Hydroxy-Bz-1,3-Dimethylchinolin (E. Späth, Monatsh. f. Chem. **40**. 15, 93, 1919).

Zu S. 238. Über die Konstitution des Matrins siehe Kondo und Mitarb., Chem. Zentralbl. 1921, III. 1427; 1922, I. 695.

Zu S. 240. Strychnin. H. Leuchs, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 1443. 1583. 2195. 2204, 1919; **54**. 2177, 1921; **55**. 564. 724, 1922.

Zu S. 241. Über die Alkaloide der Angosturarinde siehe J. Tröger und K. Bönicke, Arch. d. Pharm. **258**. 250, 1920. Galipidin ist nur unreines Galipin.

Zu S. 243. Das schon von Merck (1837) beschriebene Porphyroxin, ein an der Luft sich rot färbender Bestandteil von Opiumpulver, hat nach J. N. Rakshit (Journ. Chem. Soc. **115**. 455, 1919) die Formel $C_{19}H_{23}NO_4$, Prismen, F. 134°. Konstitution und Synthese des Laudanins siehe E. Späth, Monatsh. f. Chem. **41**. 297, 1920; **42**. 273, 1921. Zur Chemie der Alkaloide der Morphingruppe: J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **52**. 1999, 1919. — M. Freund, E. Speyer und Mitarb., ebd **53**, 2250, 1920; **54**. 1519. 2647. 2976, 1921, u. a.

Zu S. 246. Umwandlung von Berberin in Palmatin; über Corydalin (E. Späth und N. Lang, Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 3064. 3074, 1921).

Zu S. 247. Über Chelerythrin und Chelidoniumalkaloide siehe J. Gadamer, Arch. d. Pharm. **257**. 298, 1919; **258**. 148, 1920; K. H. Bauer und K. Th. Hedinger, ebd. **258**. 167, 1920; P. Karrer, Helv. chim. acta **4**. 703, 1921.

Ipecacuanha-Alkaloide: F. L. Pyman, Journ. Chem. Soc. **113**. 222. 1918.

Zu S. 251. E. Späth und E. Tschelnitz (Monatsh. f. Chem. **42**. 251 1921) geben dem Ricinin eine neue Konstitutionsformel, nach welcher es als Methyläther eines heterocyklischen Säureamids erscheint.

Zu S. 260. Prosol, $C_{24}H_{36}O_2$, ein phytosterinähnlicher Ketonalkohol, F. 279°, im Öl der Prosohirse von Panicum miliaceum (B. A. Dunbar und E. R. Binnewies, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**. 658, 1920). Otobit, $C_{20}H_{20}O_4$, bereits 1854 beschrieben, Kristalle, F. 137—138°, linksdrehend, 1 OCH_3-Gruppe; daneben Isootobit, $C_{20}H_{20}O_4$, F. 106—108°, rechtsdrehend, keine OCH_3-Gruppe. Beide in der Otobabutter (amerikanische Muskatbutter), dem Öl von Myristica otoba (W. F. Baughman und G. S. Jamieson, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**. 199, 1921).

Urson findet man allgemein verbreitet bei Ericaceen, auch bei manchen Ilexarten, in Epacrisarten, ferner bei Viscum album (A. M Nooyen, Pharm. Weekblad **57**. 1128, 1920 — E. J. van Itallie, ebd. **58**. 824, 1921). Kristalle, F. 285°. Es ist isomer und vielleicht von gleicher Struktur wie das Cariophyllin von Eugenia cariophyllata. Letzteres kristallisiert mit $2\,H_2O$, F. 310°; beide sind rechtsdrehend. Die Formel läßt sich auflösen zu: $C_{29}H_{46}(OH)\cdot COOH$ oder wahrscheinlicher $C_{29}H_{47}(OH)\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix}$. Es dürfte sich also um Lactone handeln (F. W. Dodge, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**. 1917, 1918).

Zu S. 264. Das Lubanol, in Form des Benzoats im Siambenzoeharz, ist offenbar identisch mit Coniferylalkohol. Durch Verseifung des Lubanolbenzoats kann man zu Umwandlungsprodukten des offenbar primär gebildeten Coniferylalkohols gelangen, die dem Siaresinotannol von Tschirch und Ludy entsprechen und die vielleicht nach der Gleichung gebildet worden sind: $2\,C_{10}H_{12}O_3 - H_2O = C_{20}H_{22}O_5$ (A. Zinke und

J. Dzrimal, Monatsh. f. Chem. **41**. 423, 1920 — s. a. A. Zinke, ebd. **40**. 277, 1919 — A. Zinke und H. Lieb, ebd. **39**. 627, 1918).

Der in Äther lösliche Anteil des β-Dammaroresens aus Dammarharz hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{48}$, entspricht also den aus Amyrinen erhältlichen Amyrilenen (A. Zinke und E. Unterkreuter, Monatsh. f. Chem. **39**. 865, 1919).

Pinabietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, Prismen, F. 182—183°. In den Schwarzlaugen der Cellulosegewinnung (O. Aschan, Annal. d. Chem. **424**. 117, 1921). Über die Kolophensäuren, Bestandteile verschiedener Kolophoniumarten, meist der Formel $C_nH_{2n-10}O_4$ entsprechend, siehe O. Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 867, 1921; **55**. 1, 1922 — W. Fahrion, ebd. **54**. 1944, 1921; **55**. 709, 1922.

Zu S. 267. Pikrotoxin: P. Horrmann und Mitarb., Arch. d. Pharm. **258**. 200 (1920); **259**. 7, 69, 81 (1921). Ähnlich dem Pikrotoxin in seiner Wirkung, nur weniger toxisch ist das Hyenanchin, $C_{15}H_{18}O_7$, von Hyenanche globosa. Hexagonale Prismen, sehr bitter. Es ist ein Dilacton, das durch Alkalien zur Säure $C_{15}H_{22}O_9$ aufgespalten wird. Die Früchte enthalten daneben das isomere Isohyenanchin, seidenglänzende Nadeln, linksdrehend, kaum toxisch (Th. A. Henry, Journ. Chem. Soc. **117**. 1619, 1920),

Columbin, $C_{21}H_{24}O_7$, schon 1830 von Wittstock beschrieben, der Bitterstoff der Columbowurzel von Iatrorrhiza palmata; F. 182°; zwei Dioxymethylengruppen, eine Lactongruppe, zwei Doppelbindungen. Zinkstaubdestillation liefert Naphtalin. Daneben der Bitterstoff Chasmantherin, kleine Nadeln, F. 246°. Der Bitterstoff der Zitronen- und Orangenkerne, das Limonin, ist vom Columbin verschieden. Es enthält ebenfalls zwei O_2CH_2-Gruppen, ist aber optisch aktiv und ein Anhydrid einer zweibasischen Säure. Ungesättigt (K. Feist, Refer. Chem.-Ztg. **1922**. S. 865).

Zu S. 272. Sven Odén, Die Huminsäuren. 1919 — Kolloidchem. Beihefte **11**. 75 (1919). Die Humussäure ist eine vierbasische, in Wasser -schwer lösliche Säure, die leicht kolloidale Lösungen gibt; Formel viel leicht $C_{60}H_{52}O_{24}\cdot(COOH)_4$. Nach W. Eller (Brennstoff-Chemie **2**. 129, 1921) entsprechen die durch Oxydation von Brenzcatechin, Chinon, Hydrochinon erhaltenen Verbindungen den natürlichen Huminsäuren, während die aus Kohlenhydraten gebildeten sich von den natürlichen wesentlich unterscheiden. Die natürlichen Huminsäuren werden daher als oxychinoide Verbindungen aufgefaßt, während Marcusson (Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 542, 1921 — Zeitschr. f. angew. Chem. **34**. 437, 1921; **35**. 165, 1922 — s. a. Jonas, Brennstoff-Chemie **3**. 52, 1922 — F. Fischer und H. Schrader, ebd. **2**. 37. 229, 1921) in ihnen Furanderivate (peri-Difuranderivate) sieht. Nach Fischer und Schrader ist Huminsäure

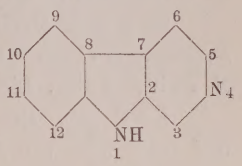
ein aromatisches Phenol und Zwischenprodukt der Bildung von Kohle aus dem Lignin des Holzes.

Zu S. 287. Taxin spaltet leicht Zimtsäure und Essigsäure ab. Der N ist wahrscheinlich aliphatisch gebunden (E. Winterstein und D. Jatrides, Zeitschr. f. physiol. Chem. **117**. 240, 1921).

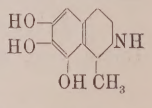
Zu S. 288. Colchicin. Windaus, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad d. Wissensch. 1920.

Lycorin (Narcissin) ist bei Amaryllidaceen verbreitet. Es ist identisch mit dem von Fragner (1891) in den Knollen von Amaryllis Belladonna aufgefundenen Belamarin und dem Amaryllin von Cooperia Drummondii, sowie mit dem veratrinähnlichen Alkaloid von Clivia miniata von Molle (1903). Es kommt auch in den Wurzelknollen von Cyrtanthus pallidus, bei Sprekelia formosissima, in mehreren Crinumarten und in minimalen Mengen in einigen Wurzeln verwandter Pflanzen vor. K. Gorter schlägt auch eine Konstitutionsformel vor [Bull. du Jardin Botan. (3) **1**. 352; **2**. 1, 331 (1920)].

Zu S. 289. Die Harmala-Alkaloide leiten sich von dem nebenstehenden Ringsystem ab, welches als 4-Carbolin bezeichnet wird. Harmin wäre dann 11-Methoxy-3-Methyl-4-carbolin, Harmalin die 5,6-Dihydroverbindung. Das der OCH_3-Gruppe in 11 beraubte Harman $C_{12}H_{10}N_2$ ist identisch mit einer Base, die Hopkins und Cole (1903) aus Tryptophan erhielten (Perkin und Robinson, Journ. Chem. Soc. **115**. 933. 967, 1919; **119**. 1602, 1921), aber auch identisch mit den Alkaloiden Aribin (s. S. 294) und Loturin (E. Späth, Monatsh. f. Chem. **40**. 351, 1919; **41**. 401, 1920). Loturin wurde von O. Hesse (1878) aus Symplocos racemosa isoliert.



Zu S. 290. Die Begleiter des Mezcalins (S. 188) und Anhalins (S. 187) sind nach E. Späth (Monatsh f. Chem. **42**. 97, 1921) Tetrahydroisochinolinderivate, die sich von nebenstehender Verbindung ableiten. Von den 3 OH-Gruppen sind zwei methyliert im Pellotin, Anhalonidin und Anhalamin. Pellotin ist das NCH_3-Derivat; Anhalonidin ist $C_{12}H_{17}NO_3$, im Anhalamin fehlt die CH_3-Gruppe des Pyridinrings. — Als Bebeerin oder Bebirin soll nunmehr nur das fragliche Alkaloid der Bebeereerinde bezeichnet werden, während die Alkaloide der Pareirawurzel α- und β-Chondodendrin und Isochondodendrin genannt werden. Für letzteres werden Konstitutionsformeln gegeben, in welchen es als Isochinolinderivat mit einer Äther-Sauerstoff-Brücke erscheint (F. Faltis und F. Neumann, Monatsh. f. Chem. **42**. 311, 1922).



Zu S 293. Lobelin ist in reiner Form, in breiten, farblosen Nadeln kristallisierend, von H. Wieland (Ber. d. d chem. Ges **54**. 1784, 1921) gewonnen worden. Zusammensetzung $C_{23}H_{29}NO_2$, F. 130—131°, links-

drehend. Die Sauerstoffatome wahrscheinlich ätherartig gebunden. Mit Wasser bei 110° erhitzt wird Acetophenon abgespalten. Drei Nebenbasen in geringer Menge, darunter Lobelidin, $C_{20}H_{25}NO_2$. Prismen. F. 106°.

Nach K. Gorter (Bull. Jardin bot. Buitenzorg **3**. 180, 2921) ist Laurotetanin, $C_{19}H_{21}NO_4 + H_2O$, dem Glaucin sehr nahe verwandt. Der Methyläther des N-Methyllaurotetanins wird als Isoglaucin bezeichnet.

Die Leguminose Ormosia dasycarpa enthält in den Früchten die Alkaloide: Ormosin, $C_{20}H_{33}N_3$, Nadeln. Ormosinin, $C_{20}H_{33}N_3$, Würfel und Prismen, F. 203—205°.

In den Früchten von Evodia rutaecarpa (Rutaceen) die beiden Alkaloide: Evodiamin, $C_{19}H_{17}NO_3$, F. 278°. Abbau zu N-Methylanthranilsäure und β-Aminoäthylindol. Es wird eine Konstitutionsformel gegeben. Rutaecarpin, $C_{18}H_{13}NO_3$, F. 258° (Y. Asahina und Fujita, Chem. Zentralbl. 1922, I. 357).

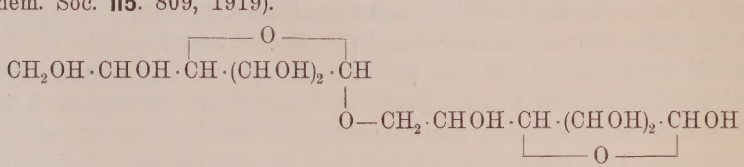
Alkaloide von Mitragynearten (Rubiaceen). Mitragynin, $C_{22}H_{31}NO_5$, amorph, F. 102—106°, in M. speciosa (Blätter); soll ein Indolderivat sein. Mitraversin, $C_{22}H_{26}N_2O_4$ (?), Kristalle, F. 237°; in den Blättern von M. diversifolia (E. Field, Journ. Chem. Soc. **119**. 887, 1921).

Zu S. 303. Emil Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente II (1908—1919). Herausgegeben von M. Bergmann. 1922. — H. Pringsheim, Die Polysaccharide. 1919.

Zu S. 305. Die Strukturformel des Rohrzuckers nach Haworth und Law wird von Haworth auf Grund des Studiums der Spaltungsprodukte der methylierten Saccharose bestätigt (Journ. Chem. Soc. **117**. 199, 1920). Sie wird von J. Böeseken und H. Couvert (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **40**. 354, 1921), die eine andere Formel vorschlagen, bestritten.

Zu S. 307. Primverose ist zusammengesetzt aus Glukose und Xylose (Goris und Vischniac, C. r. de l'Acad. **169**. 871. 975, 1919).

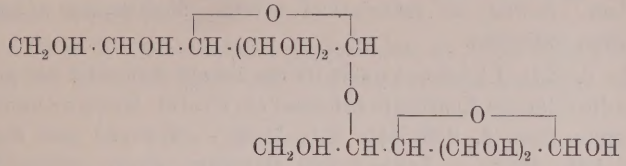
Maltose ist β-Glukose-α-Glukosid (Haworth und Leitch, Journ. Chem. Soc. **115**. 809, 1919).



Über Anhydrozucker vom Trehalose-Typus (Diglucan und Isodiglucan) siehe Karrer, Widmer und Smirnoff, Helv. chim. Acta **4**. 796, 1921.

Zu S. 308. Amygdalose ist entweder mit Maltose identisch oder doch mit ihr ganz nahe verwandt (Karrer, Helv. chim. Acta **3**. 573, 1920; **4**. 130, 1921).

Die Struktur der Cellobiose ist durch die Untersuchungen von Haworth und Hirst (Journ. Chem. Soc. **119**. 193, 1921), sowie Karrer und Widmer (Helv. chim. Acta **4**. 295, 1921) sichergestellt, als:



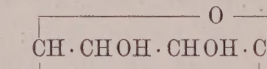
Siehe auch Bergmann und Schotte, Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 1564, 1921. Dagegen A. Cleve v. Euler, Chem.-Ztg. **45**. 977, 1921.

Zu S. 316. Über Amylose und Amylopektin: Samec, Ber. d. d. bot. Ges. **38**. 28, 1920; C. r. de l'Acad. **172**. 1079, 1921; Kolloidchem. Beihefte **13**. 272, 1921. — Reychler, Bull. Soc. Chim. Belg. **29**. 309, 1920; **30**. 223, 1921. — Biedermann, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol **183**. 168, 1920.

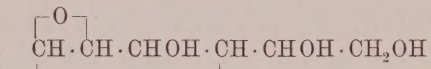
Zu S. 319. Der Grundkomplex der Stärke ist nach Karrer (Karrer und Mitarb., Helv. chim. Acta **3**. 620, 1920; **4**. 169. 185. 263. 678, 1921; **5**. 129. 181, 1922) die Diamylose, welche ein Anhydrid der Maltose darstellt. Bei der Methylierung der Stärke erhält man ein Tetramethylderivat, welches in echter Lösung ein Molekulargewicht von 900—1200 zeigt. Da bei der Methylierung kein Abbau stattfindet, so hat auch die Stärke selbst kein höheres Molekulargewicht, d. h. Stärke ist bloß ein dimeres oder trimeres Maltoseanhydrid. Sie besteht nach Karrer also nicht aus zahlreichen kettenförmig aneinandergereihten Traubenzuckermolekülen. wie meist angenommen wurde. Für die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ spricht auch die Verbrennungswärme der Stärke von 4183, eine Verbrennungswärme, die selbst eine aus unendlich vielen Traubenzuckerresten kettenförmig aufgebaute Verbindung nicht erreichen könnte. In Chloralhydrat gelöst, gibt Stärke ebenfalls die Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$ (Beckmann). Schließlich sprechen die Erfahrungen an anderen, für sehr hochmolekular gehaltenen Polysacchariden im gleichen Sinne. So kommen R. O. Herzog und W. Jancke (Angew. Chem. **34**. 385, 1921) auf Grund röntgenspektrographischer Beobachtungen zu dem Schlusse, daß der „Elementarkörper" der Cellulose aus vier Traubenzuckerresten bestehe. Karrer faßt die Stärke als kristallisierenden Körper auf, in welchem die einzelnen Elementarkörper, d. h die di- oder trimeren Maltoseanhydride durch starke Kristallvalenzen zusammengehalten werden, die der molekularen Auflösung den größten Widerstand entgegensetzen, wodurch ein hohes Molekulargewicht vorgetäuscht wird. Ob die Diamylose (Maltoseanhydrid) die von Pringsheim (s. S. 319) angegebene Konstitution hat, scheint noch unsicher. Die Stärke ist mit den Polyamylosen von Pringsheim isomer; die α-Amylosen gehören einer anderen Reihe von Polymeren an, die

Amylosen der β-Reihe dürften der Stärke noch weniger verwandt sein. Die sogenannte „lösliche Stärke“ und die Stärkedextrine werden von Karrer als Gemische weniger hoch polymerisierter Diamylose-Komplexe angesehen. Soweit sie reduzierend wirken, dürften sie aufgespaltene O-Brücken enthalten.

Zu S. 321. Lävoglukosan ist das innere Anhydrid der β-Glukose und hat die folgende Konstitutionsformel (A. Pictet, Cramer und Castan, Helv. chim. Acta **3**. 640. 645, 649, 1920 — Karrer und Smirnoff, ebd. **5**. 124, 1922 — Irvine und Oldham, Journ. Chem. Soc. **119**. 1744, 1921):



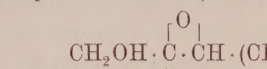
Das Glukosan (Gélis 1860) ist das Anhydrid der α-Glukose und hat folgende Konstitution (A. Pictet und Castan):



Über polymerisierte Glukosane siehe A. und J. Pictet, C. r. de l'Acad. **173**. 158, 1921.

Zu S. 324. Glykogen ist nach Karrer (l. c.) ebenfalls eine wenig hoch polymerisierte Diamylose. Die Unterschiede zwischen Stärke und Glykogen können nach Karrer einzig auf die unterschiedlichen Begleitstoffe zurückzuführen sein, die einen Einfluß auf Quellbarkeit und Jodreaktion ausüben. Die reine Stärke- und Glykogensubstanz wären demnach identisch. Auch das ungleiche Verhalten von Amylose (Maquenne) und Amylopektin wäre nur auf die ungleichen Begleiter zu beziehen. Amylopektin schließt Phosphorsäure, Ca, K usw. ein.

Zu S. 326. Inulin ist nach Pringsheim und Aronowsky (Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 1281, 1921) aus neun Fruktoseresten aufgebaut. Karrer und Lang (Helv. chim. Acta **4**. 249, 1921) leiten aus dem Verhalten des Inulins bei der Methylierung ab, daß es aus 8—10 assoziierten oder polymerisierten Anhydrofruktosen sich zusammensetzt. Irvine und Steele (Journ. Chem. Soc. **117**. 1474, 1920) geben der Anhydro-γ-Fruktose, dem Elementarkörper des Inulins, die Konstitution:



Über Lävulosan siehe A. Pictet und J. Reilly, Helv. chim. Acta **4**. 613, 1921.

Zu S. 328. E. Heuser, Lehrbuch der Zellulosechemie. 1921.

Zu S. 333. Glukose-Ausbeuten bei der Hydrolyse der Cellulose: 85% (Irvine und Sontar, Journ. Chem. Soc. **117**. 1489, 1920) — 90% (Monier-Williams, ebd. **119**. 803, 1921) — 97% (A. Wohl und H. Krull, Cellulosechemie **1921**. 1).

Wie schon Levallois fand, ist Cellulose, in Schweizers Reagens gelöst, optisch aktiv (K. Heß und E. Meßmer, Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 834, 1921).

Zu S. 336. Auch die Cellulose ist nach Karrer (Helv. chim. Acta **4**. 174. 700, 1921; **5**. 187, 1922 — Cellulosechemie **2**. 125, 1921) analog der Stärke zusammengesetzt. Der Grundkörper ist das Cellobioseanhydrid (Cellosan). Es sind wahrscheinlich nur zwei (oder drei) solcher Komplexe durch Nebenvalenzen verbunden und diese Moleküle durch Kristallvalenzen zur Cellulosefaser, die mit einem Kristall verglichen wird, vereinigt. Siehe auch K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 767, 1921 — K. Heß und Mitarb., ebd. **54**. 2867. 3232, 1921 — Angew. Chem. **34**. 449, 1921 — Zeitschr. f. Elektrochem. **26**. 232. 1920.

Nach H. Wislicenius (Textil. Forschg. **3**. 204, 1921) gelingt es durch andauernde feinste Vermahlung von Cellulosefasern einen kleinen Teil derselben ohne chemische Veränderung in lösliche Form zu bringen. Die Cellulose des Holzes und des Strohs läßt sich nur äußerst schwer völlig pentosanfrei erhalten; die eigentliche Cellulosesubstanz ist aber gleich jener der Baumwolle zusammengesetzt (E. Heuser und E. Boedeker, Angew. Chem. **34**. 461, 1921).

Zu S. 345. Als Bruttoformel des Lignins berechnen E. Beckmann und O. Liesche (Angew. Chem. **34**. 285, 1921) $C_{40}H_{44}O_{15}$ oder $C_{42}H_{46}O_{16}$; erstere Formel dürfte sich auflösen lassen zu: $C_{36}H_{28}O_7 \cdot (OCH_3)_4 \cdot (OH)_4$. H. Pringsheim und H. Magnus (Zeitschr. f. physiol Chem. **105**. 179, 1919) bestimmten den Acetylgehalt verschiedener Ligninarten. Danach wäre das Lignin des Strohs ähnlich dem des Nadelholzes, während jenes des Weißbuchenholzes davon verschieden ist. Aus der Sulfitlauge kann man mittels Äther ein Lacton extrahieren, das nach B. Holmberg jenes einer Diguajacoltetramethylcarbinolcarbonsäure sein soll. Prismen; F. 250—255°, linksdrehend (Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 2389, 1921). P. Klason gibt neuerdings Konstitutionsformeln für Lignin an, die noch recht hypothetisch sind. Er unterscheidet α-Lignin, $C_{22}H_{22}O_7$, und β-Lignin, $C_{12}H_{18}O_9$, deren Mengen sich wie 2:1 verhalten. α-Lignin soll einen Flavonolring enthalten, wie viele gelbe Pflanzenfarbstoffe, einen Zimtaldehyd-(Acrolein-)Rest, eine Acetyl- und zwei OCH_3-Gruppen (Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 706. 1862. 1864, 1920; **55**. 448. 455, 1922). Siehe auch Hintikka, Cellulosechemie **2**. 63, 1921.

Zu S. 350. H. Gaertner, der Mitarbeiter F. Ehrlichs, veröffentlicht seine Untersuchungen über das Pektin des Zuckerrübenmarks (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. **69**. 233, 1919; Zentralbl. f. Zuckerind.

28. 781, 1920). Er hält Pektinsäure für Galactose-Galacturonsäure, während sie F. Ehrlich als Tetragalacturonsäure betrachtet hat. Eine aus dem Schleim schleimfauler Rüben gewonnene Substanz erkannte L. Radlberger (Chem. Zentralbl. 1920, I. 759) als identisch mit dem Ca-Mg-Salz von Ehrlichs Tetragalacturonsäure. Pektin aus Äpfeln, Karotten und Steckrüben spaltet durch Einwirkung von Pektase oder kalter Lauge nicht nur Methylalkohol, sondern auch Aceton ab (F. Tutin, Biochem. Journ. **15**. 494, 1921).

Zu S. 356. An einer verletzten Stelle schied ein Vogelbeerbaum eine Gummiart ab, die E. O. v. Lippmann (Ber. d. d. chem. Ges. **53**. 2069, 1920) als Sorban, ein aus Sorbinoseteilen zusammengesetztes Polysaccharid, erkannte. Formel: $(C_6H_{10}O_5)_n$, stark linksdrehende Gummiart.

Zu S. 359. Das Lichenin, das fälschlich als Flechtenstärke bezeichnet wurde, ist nach E. Salkowski (Zeitschr. f. physiol. Chem. **110**. 158, 1920; **114**. 31, 1921) eine Hemicellulose, nach P. Karrer steht es aber der echten Cellulose sehr nahe, unterscheidet sich nur durch die colloidale Auflösung in Wasser. Es läßt sich zu Cellobiose abbauen usw. Es steht wahrscheinlich zur echten Cellulose in einem ähnlichen Verhältnis wie das Glykogen zur Stärke.

Zu S. 371. Cumarin wurde gefunden in den Blüten von Melilotus arvensis (v. Lippmann, 1920) und in den Blättern von Melittis melissophyllum (Guerin und Goris, 1920), in beiden Fällen offenbar in Glucosidform gebunden.

Zu S. 373. Hyssopin, $C_{50}H_{66}O_{30} + 3H_2O$, F. 275°. Dem Hesperidin sehr ähnliches Rhamnose-Glucosid des Aglykons $C_{16}H_{14}O_6$ aus pilzbefallenen Geweben von Hyssopus (O. A. Österle, Schweiz. Apoth.-Ztg. **59**. 548, 1921).

Zu S. 375. Rhaponticin, $C_{21}H_{24}O_9$, rhombische Tafeln, F. 230°, 1 OCH_3; in der Wurzel von Rheum Emodi; das Aglykon Rhapontigenin $C_{15}H_{12}O_3 \cdot OCH_3$, farblose Nadeln, F. 180° (J. J. Holmström, Schweiz. Apoth.-Ztg. **59**. 169, 1921).

Zu S. 376. Der Blütenstaub von Ambrosia artemisifolia scheint ein weiteres isomeres Glucose-Quercetin-Glucosid, $C_{21}H_{20}O_{12}$, hellgelbe Nadeln, F. 224—226°, zu enthalten (F. W. Heyl, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 1285, 1919).

Zu S. 377. M. Wheldale, The anthocyanin pigments of plants.

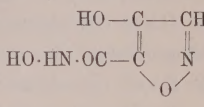
Zu S. 381. Nach O. Rosenheim (Biochem. Journ. **14**. 178, 1920) enthalten junge Weinblätter neben freiem Anthocyanidin auch eine farblose Verbindung, wahrscheinlich glukosidisch gebunden, die Leukoanthocyanin genannt wird und die als Zwischenprodukt der Reduktion eines Flavonols zum Anthocyanidin betrachtet wird.

Zu S. 384. Im Farnkraut Cystopteris alpina fand M. Mirande (C. r. de l'Acad. **167**. 695, 1918) ein Blausäure und Benzaldehyd abspaltendes Glucosid.

Über die Konstitution und Konfiguration der Glukoside siehe P. Karrer, Helv. chim. Acta **3**. 258, 1920.

Zu S. 388. Nach L. Arnold (Bull. Scienc. Pharmac. **28**. 372, 1921) enthält die Wurzel von Atractylis gummifera keine stark wirkenden Substanzen.

In der Wurzelrinde von Hiptage madlabota ist ein Glucosid enthalten, das Hiptagin, welches durch Säuren in Glukose und das Genin (Hiptagenin) gespalten wird. Letzteres ist aber nicht isolierbar, da es unter Bildung von Tartronsäure weiter gespalten wird. K. Gorter (Bull. Jard. Bot. [3] **2**. 187, 1920) hält das Hiptagenin für eine Isoxazolverbindung mit einem Hydroxylaminrest von nebenstehender Konstitution. Es wäre damit die erste natürlich auftretende Hydroxylaminverbindung.



Dem Hydroxylamin selbst wurde eine mögliche Rolle als Zwischenprodukt der Stickstoffassimilation zugesprochen (V. Meyer und E. Schulze 1884, P. Mazé 1921).

Zu S. 399. Über Hederin und Hederagenin: A. W. van der Haar, Ber. d. d. chem. Ges. **54**. 3142. 3148, 1921; **55**. 1054, 1922. Die Fruchtkerne von Pseudophoenix vinifera enthalten teils freie, teils als Mg- und Ca-Salze gebundene Saponine, die bei der Hydrolyse Rhamnose, d-Fructose und d-Galactose liefern, daneben Sapogenine, von denen das Pseudophöniginin, $C_{20}H_{32}O$, kristallisiert, F. 215—216°, den Phytosterinen sehr nahe steht. Zinkstaubdestillation der Genine liefert Terpenkörper (A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**. 542, 1921). — Die Blätter von Aralia montana enthalten ebenfalls freie Saponine und deren Mg- und Ca-Salze. Bei der Hydrolyse entsteht: l-Arabinose, eine Methylpentose, d-Glucose, d-Galactose, d-Galacturonsäure und Sapogenine; unter letzteren das Araligenin, $C_{25}H_{40}(OH)\cdot COOH$, kristallisiert, rechtsdrehend. Steht ebenfalls den Terpenen nahe (A. W. van der Haar, Ber d. d. chem. Ges. **55**. 3041, 1922).

Zu S. 401. Glycyrrhetinsäure hat nach P. Karrer und Mitarb. (Helv. chim. Acta **4**. 100, 1921) die Formel $C_{45}H_{72}O_6$; die beiden Hydroxyle sind aliphatischer (alkoholischer) Natur. Der Zusammenhang mit dem Naphtalin erscheint fraglich.

Zu S. 403. Reinstes Digitoxin ist identisch mit Digitophyllin von Kiliani (1897) und hat die Formel $C_{44}H_{70}O_{14}$, F. 252°. Im Vakuum des Kathodenlichts zerfällt es in $C_8H_{14}O_4$ und $C_{36}H_{56}O_{10}$ (Digitan); letzteres wird durch Säuren gespalten in Digitoxigenin, $C_{24}H_{36}O_4$, und 2 Mol Digitoxose (M. Cloetta, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. **88**. 113, 1920).

Zu S. 406. Die Uzaradroge stammt von Dicoma anomala (K. Braun, Angew. Botan. **3**. 94, 1921).

Zu S. 409. Loroglossin wurde gefunden bei Cephalandra grandiflora, Ophrys apifera, Orchis bifolia (P. Delauney, C. r. de l'Acad. **172**. 471, 1921).

Harzglucoside der Samen von Pharbitis Nil: Pharbitin, wird durch Alkali zerlegt in die in Äther unlösliche Pharbitinsäure und einen ätherlöslichen Anteil, der aus d-Methyläthylessigsäure, Tiglinsäure und Nilsäure (α-Methyl-β-oxybuttersäure) besteht. Pharbitinsäure zerfällt bei der Hydrolyse mit Säuren in Rhamnose, Glucose und Ipurolsäure, wahrscheinlich: $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Y. Asahina und T. Shimidzu, Chem. Zentralbl. 1922, I. 976).

Zu S. 414. Der Agar-Agar (S. 343) enthält nach C. Neuberg und H. Ohle (Biochem. Zeitschr. **125**. 311, 1921) Kohlenhydrate mit Schwefelsäure-Ester-Gruppen. Ätherschwefelsaure Ca-Verbindungen wies auch P. Haas (Biochem. Journ. **15**. 469, 1921) bei Chondrus crispus nach.

Über den Anteil von Estern an den Riechstoffen von Äpfeln und Pfirsichen siehe F. B. Power und V. K. Chesnut, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**. 1509, 1920; **43**. 1725, 1921.

Das Laserpitin, $C_{26}H_{40}O_7$ (Morgenstern, Monatsh. f. Chem. **33**. 709, 1912), ist ein Bitterstoff der Wurzel des weißen Enzians (Laserpitum latifolium). Kristalle, F. 118°. Hydrolyse liefert 2 Mol. Angelicasäure und Laserol, ein Lacton, das gleichzeitig ein zweiwertiger Alkohol ist.

Zu S. 420. Die kristallisierten Gerbstoffe sind in Wasser viel schwerer löslich als die amorphen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch die amorphen Gerbstoffe schwer löslich wären, sobald sie zur Kristallisation gebracht werden könnten. Hierfür finden sich unter E. Fischers synthetischem Material ausgezeichnete Belege (K. Freudenberg, 1920). Auch P. Karrer und H. R. Salomon (Helv. chim. Acta **5**. 108, 1922) folgern aus ihren synthetischen Studien, daß die in Wasser und Alkohol leicht löslichen natürlichen (und künstlichen) Gerbstoffe Gemenge sein müssen, deren einzelne Komponenten in reinem Zustand schwer löslich sein dürften.

Zu S. 424. Die verschiedenen Catechine sind stereoisomer. Gambircatechin ist d-Catechin, Acacatechin ein Gemenge der l- und d,l-Form (K. Freudenberg, O. Böhme und A. Beckendorf, Ber. d. d. chem. Ges. **54** 1204, 1921 — K. Feist und A. Futtermenger, ebd. **55**. 942, 1922). M. Nierenstein (Journ. Chem. Soc. **119**. 164, 1921) beschreibt eine Synthese des Acacatechins, das entgegen der Ansicht Freudenbergs als 2,4,6,3',4'-Pentaoxy-3-phenylchroman betrachtet wird.

Die roten Farbstoffe der Gallen sind nach M. Nierenstein (Journ. Chem. Soc. **115**. 1328, 1919) nicht Anthocyane, wie man annahm, sondern

stehen den Gerbstoffkomponenten näher. Sie werden als Gallorubrone bezeichnet. Die von Dryophanta divisa verursachte „Red Pea Gall" enthält den Farbstoff Dryophantin, $C_{23}H_{28}O_{15}$, dunkelrote Nadeln, F. 219°. Bei der Spaltung entstehen 2 Mol. Glucose und Purpurogallin, $C_{11}H_8O_5$. Purpurogallin ist das in alkalischer Lösung entstehende Oxydationsprodukt von Pyrogallol, das bisher nicht natürlich aufgefunden worden war.

Nach M. Hönig und W. Fuchs (Monatsh. f. Chem. **41**. 215, 1920) enthält die Sulfitablauge der Papierfabriken eine Gerbsäure der Catechingruppe, die als Sulfosäure der Formel $C_{16}H_{27}O_4 \cdot (OCH_3) \cdot (COOH) \cdot (SO_3H)$ gewonnen wurde.

Zu S. 443. Synthese des Sinapins siehe E. Späth und G. Gibian (Monatsh. f. Chem. **41**. 271, 1920).

Zu S. 457. Fagaramid kommt auch in der Rinde von Xanthoxylum macrophyllum vor (J. A. Goodson, Biochem. Journ. **15**. 123, 1921).

Zu S. 458. Die bisher bekannten Träger des Pfeffergeschmacks sind Säureamide von Oxybenzylaminen und ungesättigten Säuren. E. Ott und K. Zimmermann (Annal. d Chem **425**. 314, 1921) konnten die Angaben Nelsons über Capsaicin bestätigen und ergänzen.

Auch das scharfe Prinzip der Parakresse, das Spilanthol, ist ein Amid einer ungesättigten Säure. Es ist selbst noch nicht rein erhalten worden, aber es kann zu Hydrospilanthol katalytisch reduziert werden, das sich als Caprinsäureisobutylamid erwies (Y. Asahina und M. Asano, Journ. Pharm. Soc. Japan. 1920, 1922).

Zu S. 459. Ein autoxydables Peptid, aus Glutaminsäure und Cystein zusammengesetzt, wurde von F. G. Hopkins (Biochem. Journ. **15**. 286, 1921) in Hefe und tierischen Organen nachgewiesen. Es bildet allem Anscheine nach den gesamten organisch gebundenen Nichteiweiß-Schwefel der Zellen. Es wirkt als H- oder O-Acceptor, indem es mit seinem Cystein-Cystin-Anteil von der Sulfhydryl- in die Disulfidform und umgekehrt übergehen kann. Es dürfte dem von de Rey-Pilhade beschriebenen Philothion entsprechen.

Zu S. 478. Nach H. Biltz und H. Paetzold (Ber. d. d. chem. Ges. **55**. 1066, 1922) ist die vermeintliche Isomerie des Glykokolls nicht vorhanden; das gleiche wird wohl auch für Alanin gelten (siehe auch S. 525).

Zu S. 489. Zusammensetzung der Tuberkelbazillen: A. Goris (C. r. de l'Acad. **170**. 1525, 1920 — Annal. Inst. Pasteur **34**. 497, 1920). Die Bakterienhüllen können aus Kohlenhydraten oder eiweißartigen Stoffen bestehen. Beim Friedländerschen Bacillus bildet ein Galactan die Kapselsubstanz, beim Milzbrandbacillus ein Glucoproteid (E. Toeniessen, Münch. med. Wochenschr. **66**. 1412, 1919 — E. Kramar, Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitk. I. **87**. 401, 1921).

Sachregister.

A
Abietin 371
Abietinsäure 264
Abietit 142
Abietoresen 264
Abrin 513
Abrotannin 293
Abrotin 293
Absinthin 408
Absinthol 155
Acacatechin 584
Acetaldehyd 69, 96, 569
Acetale 79, 297, 364
Aceton 2, 71, 96, 569, 582
Acetoncyanhydrin 71
Acetophenon 190, 578
Acetovanillon 191
Acetylcholin 95, 443
Acetylenderivate 52, 209
Acethylmethylcarbinol 128, 139, 571
Acetylgruppen 347
Acetylsalicylsäure 175, 198
Acetylverbindungen 46, 53, 93
Achillein 392
Achrodextrin 317
Aconin 292
Aconitin 292, 446
Aconitsäure 120
Acrolein 96
Acrylsäure 94, 273
Acyle 53
Adenin 404
Adenin 253
Adeninhexose 390
Adenosin 390
Adenosinphosphorsäure 495
Adipinsäure 119
Adipocellulosen 330
Adlumidin 247
Adlumin 247
Adonidin 404
Adonin 404
Adonit 138
Agaricinsäure 266
Agarythrin 286
Agglutinine 507
Agglutinogene 507
Aglykon 367
Agmatin 137, 479
Agoniadin 407
Agressine 507
Agrostemmasapotoxin 400
Agrostemmasäure 400
Agrostemmin 400
Agrosterin 273
Ajacin 292
Ajaconin 292
Aktivatoren 560, 562
Akundarin 260
Akzessorische Stoffe 530
Alanin 45, 91, 467
Alantol 153
Alantolakton 160
Albaspidin 195
Albumin 462, 481
Albuminoide 462
Albumosen 459
Alcornol 259
Aldehyde 54, 68, 70
Aldehydmutase 557
Aldin 221
Aldozuckersäuren 304
Aleuritinsäure 261
Algenschleime 359
Algin 356, 360
Alginsäure 356
Algocyan 282
Aliphatische Verbindungen 65, 67
Aliphatoresin 261
Alizarin 6, 181, 573
Alkaloide 9, 27, 32, 44, 48, 77, 219, 278, 574
Alkaloide, zusammengesetzte 413
Alkaloidester 443
Alkanin 183
Alkohol 5, 8, 24
Alkohole 48, 55, 68, 74
Alkoholische Gärung 24, 47 86
Alkoholradikale 53, 75
Alkylchlorophyllide 450
Alkyle s. Alkoholradikale
Alkylpyrrol 222
Allantoin 45, 88, 249
Alloxan 253
Alloxanthin 252
Allozimtsäure 197
Allylalkohol 99
Allylamin 77, 99
Allylbrenzcatechin 175
Allyldisulfid 100
Allylsenföl 77, 99
Allylsulfid 100
Allyltrisulfid 100
Aloe-Emodin 183
Aloine 365, 375
Alphyle 75
Alstol 167
Alstonidin 291
Alstonin 167, 291
Althäin 380
Amandin 485
Amanitin 95, 284, 286
Amaryllin 577
Ameisensäure 5, 34, 39, 52, 69, 73, 85, 362, 515
Amidasen 567
Amide 33, 81
Amidoverbindungen 81

Amine, plasmogene 220
Amine, proteinogene 220
Amine 53, 67, 77
Aminoalkohole 77
Aminobuttersäure 122, 467
Aminocapronsäure 123, 468
Aminoessigsäure 89
Aminogalaktose 434
Aminosäuren 77
Aminovaleriansäure 122
Aminozucker 298, 304
Ammoniak 21, 45, 51, 78, 467
Ammoniumbasen 77
Ampelopsidin 217
Ampelopsin 380
Amygdalin 29, 87, 364, 367, 383
Amygdalose 308, 578
Amylacetat 414
Amylalkohol 108, 109
Amylane 344
Amylodextrin 317, 323
Amyloid 344
Amylopektin 315, 579
Amylophosphorsäure 426
Amylose 315, 579
Amylum 313
Amyrin 167, 259
Amyrole 160
Anagyrin 238
Anamirtin 267
Anchusin 183
Andirin 199
Andrographolid 268
Androl 111
Andromedotoxin 407
Anemonencampher 144
Anemonin 144, 571
Anemoninsäure 144
Anemonsäure 144
Anethol 173
Anfangssapogenine 397, 410
Angelicasäure 101
Angelicin 165
Angelin 199
Angelylsenföl 110
Anhalamin 290, 577
Anhalin 187, 290
Anhalonidin 290, 577
Anhalonin 290
Anhydrase 557
Anhydrese 556
Anhydrogitalin 403
Aniline 67
Anisaldehyd 189
Anisketon 191
Anissäure 199
Anonol 369
Anthemol 153
Anthesterin 167
Anthochlor 378
Anthocyan 32, 215, 278, 377
Anthocyanidin 210, 215, 582
Anthoxanthin 376, 378
Anthracen 169
Anthrachinon 169, 180
Anthrachinonglukoside 374
Anthragallol 182
Anthranilsäure 170, 198, 443
Anthranol 183
Antiarigenin 402
Antiarin 405
Antiarol 176
Antiarose 132
Antierythrit 138
Antifermente 564
Antigene 504, 506, 560
Antineuritin 523, 540
Antirachitin 537, 538
Antiskorbutin 540
Äpfelsäure 5, 9, 39, 73, 116
Aphrodescin 400
Apigenin 213
Apiin 364, 376
Apiol 177
Apiose 128
Aplotaxen 114
Apoatropin 444
Apocynamarin 404
Apocynin 191
Apokrensäure 274
Apomorphin 241
Apopenin 328
Apopinol 111
Aporhein 244
Araban 339, 341
Arabin 341, 358
Arabinon 306
Arabinose 129, 131
Arabinsäure 341, 358
Arabiose 306
Arabonsäure 358
Arachin 484
Arachinsäure 105
Araligenin 583
Arbutin 370, 416
Arbusterin 572
Arecaidin 232
Arecain 232
Arecolidin 233
Arecolin 232
Arginin 45, 83, 123, 467
Argyrescin 400
Aribin 294, 577
Aricin 238
Arnidiol 260
Aroma 10
Aromadendral 150
Aromandendrin 424
Aromatische Verbindungen 66
Artarin 290
Artemisin 141, 145, 571
Aryle 75
Asaron 176
Asarylaldehyd 190
Ascaridol 156
Aschamin 532
Aschenstoffe 17
Aesculetin 205
Aesculin 364, 372, 400
Aesculinsäure 400
Asebotin 407
Asebotoxin 407
Asparagillin 284
Asparagin 9, 45, 117
Asparaginsäure 45, 117
Asparagose 328
Aspidin 194
Aspidinol 194
Aspidiol 113
Aspidosamin 291
Aspidospermatin 291
Aspidospermin 239, 291
Assamin 400
Assimilation 21, 27, 32
Asterin 379
Aesthesin 458
Asymmetrische Kohlenstoffatome 62
Äther 54, 76, 366
Ätherartige Verbindungen 296

Ätherische Öle 10
Ätherschwefelsäure 584
Aethylalkohol 75, 98, 414
Aethylamin 99
Aethylamylketon 107
Aethylzitronensäure 414
Aetiophyllin 453
Aetioporphyrin 226, 453
Atisin 446
Atmung, intramolekulare 21
Atmungschromogene 276, 504
Atmungspigmente 272, 278
Atractylol 160, 572
Atranol 176
Atranorin 205, 268
Atranorinsäure 176
Atrarsäure 204
Atripasäure 121
Atropamin 444
Atropasäure 197
Atropin 444
Atroscin 445
Aucubin 407
Aurantiamarin 374
Aurantiin 373
Auximone 504
Avenalin 483
Avenein 406
Avenin 533
Avenol 113
Avitaminosen 434
Azafrin 285
Azelainsäure 120
Azulen 159, 280

B

Bakankosin 392
Bakterienagglutinine 507
Bakterienproteine 489
Bakterienschleime 360
Bakterientoxine 509
Bakteriochlorin 283
Bakteriopurpurin 283
Bala-Gutta 163
Balalban 259
Baldriancampher 153
Balsam 261
Baptin 406
Baptisin 406
Baptitoxin 237
Barbaloin 375
Barbatinsäure 418
Barosmin 373
Bassorin 357
Bassorinsäure 357
Bastin 348
Bastose 332, 348
Bebeerin 290, 577
Bebirin 290, 577
Behensäure 105
Belamarin 577
Belladonin 444
Benzalaceton 192
Benzaldehyd 87, 188
Benzochinon 179, 283
Benzoeresinol 263
Benzoesäure 2, 44, 73, 195, 261
Benzol 61, 169
Benzolderivate 169
Benzoltheorie 61
Benzophenon 191
Benzoylecgonin 445
Benzoylessigsäure 206
Benzoylgruppe 9, 53
Benzylalkohol 185
Benzylamin 185
Benzylcyanid 87, 196
Benzylsenföl 185
Berbamin 292
Berberin 244, 246, 292, 575
Bergapten 206, 210
Bergenit 138
Berlinerblau 87
Bernsteinsäure 2, 5, 25, 73, 115, 261, 443
Betain 89
Betaine 29, 78, 524
Betit 141, 143
Betonicin 225
Betorcinolcarbonsäure 204
Betulacampher 370
Betulin 260, 370
Betulol 160
Betuloretinsäure 266
Bikhaconin 292
Bikhaconitin 446
Bilineurin 95
Biogene Verbindungen 36
Biokatalysatoren 536, 560
Bios 535
Biosin 535
Birkencampher 260
Bittermandelöl 188
Bitterstoffe 141, 257, 261, 267, 584
Bixin 285
Blattgelb 280
Blausäure 8, 85, 86, 569
Blausäureglukoside 299, 383
Boletin 286
Boletol 283
Borneocampher 153
Borneol 148, 153, 265
Bornesit 142
Bornylchlorid 146, 148
Brasilein 218
Brasilin 218
Brassicasäure 105
Brassicasterin 165, 167
Brassidinsäure 105
Brassinsäure 105
Brein 259
Brenzcatechin 171, 174, 189
Brenzcatechingerbstoffe 423
Brenzschleimsäure 118
Brenztraubensäure 90
Brucin 27, 240
Bryonan 115
Bryonidin 408
Bryonin 408
Bryonol 369
Buccocampher 156
Bufotalin 415
Bulbocapnin 245
Bulbosin 286
Buphanin 445
Bupleurol 111
Bursasäure 443
Bursin 95
Bursolsäure 443
Butadien 150
Butein 192
Butenol 110
Butin 192, 215
Buttersäure 73, 101
Butylaldehyd 107
Butylalkohol 75, 108, 569
Butylenalkohol 110
Butylenglykol 136, 139, 571
Buxin 290
Bynin 486

C
Cacaol 424
Cacaonin 392
Cacaorin 392
Cacaorot 392
Cadaverin 78, 137
Cadinen 158, 572
Cadinol 160
Caffein 27, 78, 253, 255
Cajeputen 150
Cajeputol 156
Calabarin 229
Calabarol 369
Calamen 158
Calamenol 159
Calameon 160
Calamin 98
Calcium 50
Calciumoxalat 84
Callistephin 379
Callose 344
Calmatambin 408
Calotropin 516
Calycanthin 291
Calycin 207
Camphan 149
Camphen 147, 152
Campher 4, 72, 141, 146, 155
Camphoren 161
Canadin 246
Canadolsäure 265
Canadoresen 264
Canavalin 484
Cannabinol 113
Cannizzarosche Reaktion 71, 88
Caprinsäure 102
Capronsäure 102
Capronsäurealdehyd 107
Caprylolauromyristin 439
Caprylsäure 102
Capsaicin 458, 585
Carakin 393
Carbamate 82
Carbamid s. Harnstoff
Carbaminsäure 82
Carbocyklische Verbindungen 66
Carbohydrasen 567
Carboligase 566
Carbonsäuren 72
Carbonyl 53
Carboxyl 55
Carboxylase 566
Cardol 164
Caren 572
Cariophyllin 575
Carlinaoxyd 209
Carlinen 158
Carnaubasäure 106
Carnin 388
Caroten 115, 281
Carotine 32, 280
Carotinoide 257, 280
Carpain 290
Carpilin 251
Carthamin 284
Carubin 343
Carvacrol 148, 173
Carven 150
Carvenen 151
Carvol 154
Carvon 148, 154
Carvotanaceton 154
Caryophyllene 158
Cascarin 377
Cascarol 183
Casimirin 392
Casimiroedin 392
Casimiroin 392
Casimirol 260
Catalpinsäure 198
Catechin 209, 424, 584
Catechugerbsäure 209
Cathartinsäure 394
Cathartomannit 138
Caulophyllin 238
Caulosapogenin 397
Cedren 158
Cedrenol 160
Cedrol 160
Cellobiose 308, 334, 579
Cellobioseanhydrid 581
Cellosan 581
Cellose 308
Cellulose 4, 313, 328, 331, 581
Cellulosedextrine 335
Celluloseschleime 359
Centaurin 408
Cephalantin 408
Cephalein 247
Cerasin 358
Cerasinose 131
Ceratophyllin 205
Cerberin 405
Cerebrin 492
Cerebron 492
Cerebronsäure 106, 126
Cerebroside 416, 434, 459, 490, 546
Cerebrosid, zuckerfreies 459
Cerevisin 489
Cerin 270, 441
Cerosin 113
Cerosinsäure 106
Ceroten 114
Cerotinsäure 106, 442
Cerylalkohol 113, 442
Cetylalkohol 112
Cetylalkoholglukosid 368
Cevadillin 446
Cevadin 446
Cevin 288
Chairamidin 238
Chairamin 238
Chalkon 192
Chalkonderivate 298
Chalkonglukoside 372
Chasmantherin 576
Chaulmoograsäure 104, 570
Chavibetol 175
Chavicol 173
Chebulinsäure 422
Cheiranthin 404
Cheiranthussäure 104
Cheirolin 100
Chelerythrin 247, 255, 575
Chelidonin 247
Chelidonsäure 210, 574
Chemische Zeichen 59
Chicla-Gutta 163
Chinabasen 221
Chinamin 238
Chinagerbsäure 424
Chinasäure 73, 141, 143, 571
Chinidin 238
Chinin 27, 30, 78, 238
Chinolin 61, 219, 237
Chinolinverbindungen 30
Chinone 67, 72, 169, 178
Chinovagerbsäure 424
Chinovin 408

Chinovit 99, 132
Chinovose 132
Chitin 136, 298, 361, 458, 490, 500
Chitosamin 136
Chitosan 362
Chlor 19
Chlorin 452
Chlorogenin 183, 291
Chlorogensäure 418
Chlorolecithin-Hypothese 437, 449
Chlorophyll 10, 32, 50, 99, 222, 225, 255, 413, 447
Chlorophyll a und b 451
Chlorophyllan 437, 448
Chlorophyllansäure 449
Chlorophyllase 452
Chlorophyllfunktion 33
Chlorophyllide 452
Chlorophyllin 447, 452
Chloroxylonin 290, 515
Cholestan 168
Cholesterin 164, 572
Cholestol 165
Cholin 78, 95, 520, 527
Cholinester 413, 443
Cholinlecithin 433, 443
Chondodendrin 577
Chondromucoid 501
Chromatin 499
Chromogene 278
Chromon 211
Chromoproteide 502
Chromoresine 261
Chrysanthemin 224, 379
Chrysarabol 184
Chrysarobin 184
Chrysatropasäure 206
Chrysin 212
Chrysocetrarsäure 206
Chrysoeriol 213
Chrysophan 375
Chrysophaniin 375
Chrysophanol 184
Chrysophansäure 182
Chrysophansäureanthranol 184
Chrysophyll 281
Cicutoxin 210
Cinchamidin 238
Cinchol 165
Cinchonamin 238
Cinchonidin 238
Cinchonin 27, 238
Cinchotin 238
Cinen 150
Cineol 156
Cinin 144
Cinnamoylcocain 446
Cinnamoylrest 53
Cinnamylalkohol 186
Cinnamylrest 53
Cis-Trans-Isomerie 63
Citracinsäure 233
Citral 108, 147
Citrapten 206
Citren 150
Citronellal 108, 147, 149
Citronellol 111, 147
Citropten 206
Citrullol 369
Clavicepsin 310, 368
Cluytianol 369
Cluytiasterin 166
Cluytinsäure 105
Cluytylalkohol 113
Cnicin 408
Cnidiumlacton 571
Cnidiumsäure 571
Cocain 78, 445
Coccerinsäure 126
Coccerylalkohol 137
Cocculin 267
Cocosit 142
Codamin 242
Codein 242
Coenzym 536, 560
Coferment s. Coenzym
Coffalsäure 419
Coffearin 232
Coffein s. Caffein
Colamin 29, 94
Colaminlecithin 433
Colanin 391
Colarot 391
Colatin 424
Colchicin 288, 458, 577
Collidin 185 507
Colocynthin 408
Coloidaler Zustand 51
Colophen 161
Columbamin 246
Columbin 576
Conarachin 484
Concanavalin 484
Conchairamidin 238
Conchairamin 238
Conchinamin 238
Concusconin 238
Condurangin 407
Conessin 294
Conglutin 484
Conhydrin 233
Conicein 233
Coniin 78, 233
Coniferenwachse 442
Coniferin 189, 371
Coniferylalkohol 187, 347, 575
Convallamarin 405
Convallamarinsäure 405
Convallarin 405
Convicin 383, 391
Convolvulin 409
Convolvulinolsäure 125, 410
Copaen 159
Cornutin 287
Coronellin 404
Corticinsäure 271
Coryamyrtin 407
Corybulbin 245
Corycavamin 245
Corycavidin 245
Corycavin 245
Corydalin 245, 575
Corydin 245
Corylin 485
Corynanthin 240
Corynocarpin 393
Corytuberin 244
Costol 159
Costuslacton 160
Costussäure 160
Cotogenin 192
Cotoin 192
Crepitin 515
Crocetin 284
Crocin 369, 381
Crocose 135
Crotin 514
Crotonaldehyd 107
Crotonharze 266

Crotonsäure 101
Crotonylsenföl 110, 570
Cryptomeren 161
Cryptopin 242
Cubebencampher 160
Cubebin 188
Cucurbitol 369
Cumalin 210
Cumarin 202, 409, 582
Cumaringlukoside 371
Cumarinsäure 202
Cumaron 209
Cumarsäure 199, 202
Cuminaldehyd 188
Cuminol 188
Cuprein 238
Cupreol 165
Curangin 408
Curare 240, 516
Curarin 240
Curcin 515
Curcumin 194
Curin 241
Cusconin 238
Cuskhygrin 223, 574
Cusparein 241
Cusparidin 241
Cusparin 241
Cutin 271, 330
Cutocellulosen 330
Cyan 53
Cyanhydrine 70, 87, 299
Cyanide 87
Cyanidin 216
Cyanin 379
Cyanomaclurin 193, 215, 424
Cyanophyllin 452
Cyanoporphyrin 452
Cyansäure 82
Cyanwasserstoffsäure s. Blausäure
Cyclamin 399
Cyclamose 312
Cyclogallipharsäure 424
Cyclopin 381
Cyklische Verbindungen 65
Cymarigenin 402
Cymarin 403
Cymarose 128
Cymol 147, 171
Cynoctonin 447
Cynotoxin 404
Cystein 45, 91, 467, 585
Cystin 91, 467
Cytidin 389
Cytidinphosphorsäure 495
Cytisin 221, 237
Cytisolin 238, 574
Cytolysine 507
Cytosin 252
Cytotoxine 507

D

Dahlin 326
Damascenin 203
Damasceninsäure 171
Dambonit 142
Dambose 142
Dammaroresen 576
Daphnandrin 294
Daphnetin 205
Daphnin 364, 372
Daphnolin 294
Datiscetin 212, 215
Datiscin 377
Daturin 444
Daturinsäure 103, 439
Daucin 293
Decacrylsäure 102, 271
Decylaldehyd 108
Decylsäure 102
Dehydrase 557
Dehydrocorydalin 245
Dehydroemodinanthranol-monomethyläther 184
Delphinidin 216
Delphinin 292, 380
Delphinoidin 292
Delphisin 292
Delphocurarin 292
Depsamide 423
Depside 257, 268, 410, 417
Derrin 268, 516
Desmethoxy-Yangonin 574
Desmotropie 60
Desoxysantalin 573
Dextrane 344, 360
Dextrine 315
Dextropimarsäure 265
Dextrose s. Glukose
Diacetyl 126, 571
Dialursäure 253
Diamylose 318, 579
Diastase 550
Diatomin 282
Dibenzoylglucoxylose 416
Dicarbonsäuren 296
Dicentrin 245
Dichromatinsäure 449
Dicinen 161
Dicitronelloxyd 161
Diconchinin 238
Dicotoin 210
Dierucin 438
Differenzmethode 20
Digalloylhexose 422
Digallussäure 418
Digitan 583
Digitalein 403
Digitaligenin 402
Digitalin 403
Digitalisglukoside 364
Digitalose 132, 571
Digitoflavon 213
Digitonin 399, 403
Digitophyllin 403, 583
Digitoxigenin 402, 583
Digitoxin 403, 583
Digitoxose 128, 571, 583
Dihydrobenzoësäure 143
Dihydrocarveol 153
Dihydrocarvon 154
Dihydrocostuslacton 160
Diisopren 150
Dijodtyrosin 468
Dillapiol 177
Dimethylamin 78, 98
Dimethylbutadien 150
Dimethylfurol 209
Dimethylpyrazin 221
Dioscin 399
Dioscorin 237
Dioscorea-Sapotoxin 399
Diosmin 373
Dioxyaceton 92, 569
Dioxyphenylalanin 200, 277, 468
Dioxystearinsäure 125
Dipenten 147, 149
Dipentonsäure 356
Dipentosen 306
Disaccharide 306
Disulfide 257

Ditain 394
Ditamin 291
Diterpene 160
Divaricatsäure 418
Divarin 174
Divicin 252
Dodekanol 111
Dopa 277
Doremol 112
Doremon 107
Dotriakontan 115
Dracoalban 264
Dracoresen 264
Drimol 137
Dryophantin 585
Duboisin 444
Dulcit 138, 140
Durasantalin 284
Durrhin 386

E

Ecgonin 237
Echicerin 260
Echinopsin 293
Echitamin 291
Echitenin 291
Echujin 516
Ectoenzyme 550
Edestin 483, 485
Eichelzucker 143
Eichenrindengerbsäure 424
Eikosylalkohol 112
Einfache Kohlenhydrate 127
Eisen 19
Eisenoxydul 51
Eiweißstoffe 32, 42, 56, 297, 411, 462
Eiweißstoffe, einfache 463
Eiweißstoffe, zusammengesetzte 463
Elaeoptene 146
Elaeostearinsäure 105
Elaterin 408
Elaterinid 408
Elemicin 176
Elemol 160
Ellagengerbsäure 419
Ellagsäure 419
Elsholtziaketon 209
Embeliasäure 179
Emetamin 247
Emetin 247
Emodin 182
Emodinanthranol 184
Emodinglukoside 374
Emodinol 184
Empirische Formeln 58
Emulsin 29, 556
Enantiomorphie 63
Endoenzyme 550
Endotoxine 510
Endsapogenine 397
Enzyme 3, 25, 28, 36, 383, 504, 544, 548
Enzymoresine 261
Ephedrin 186
Epheuperoxydase 383
Equisetin 287
Ergänzungsstoffe 531
Ergosterin 167, 441, 573
Ergothionin 250
Ergotinin 287
Ergotinsäure 287
Ergotoxin 287
Ergoxanthein 287
Ericolin 406
Ericonol 406
Eriodictyol 193
Erucasäure 105
Erysimin 404
Erysolin 100, 110, 387
Erythaurin 409
Erythrin 417
Erythrit 138, 269
Erythrodextrine 317
Erythrophlein 294
Erythrophyll 281
Esdragol 173
Eserin 229
Essigsäure 2, 39, 46, 52, 73, 93, 261, 414
Ester 44, 54, 75, 297, 366, 410, 584
Esterartige Verbindungen 297
Esterasen 567
Ester-Glukoside 416
Estolide 410, 442
Etiolin 281
Eucalyptol 156
Eucalyptuscampher 160
Eudesmol 160
Eugenol 175
Eupatorin 402
Euphorbon 259
Euproteine 482
Eutannin 422
Eutonine 531
Euxanthinsäure 212
Euxanthon 212
Everniin 360
Everninsäure 204
Evernsäure 418
Evoden 158
Evodiamin 578
Evonymit 140
Excelsin 485
Extraktivstoff 11

F

Fabianaglukosid 372
Fabianaglukotannoid 424
Fagaramid 457, 585
Fagarol 260
Fagin 95, 511
Faradiol 259
Farbstoffe 6, 32, 278
Farbstoffglukoside 374
Farinose 316
Farnesol 112
Farnsäuren 194
Fäulnisalkaloide 506
Fenchene 152
Fenchon 155
Fermente s. Enzyme.
Ferulasäure 193, 201, 262
Ferulen 159
Fettaromatische Verbindungen 169
Fette 44, 48, 74, 413, 438
Fichtelit 265
Ficocerylalkohol 112, 259
Ficocerylsäure 102
Filicin 195, 237
Filicinsäure 195
Filicinsäurebutanon 195
Filixsäure 195
Filmaron 195
Fischgifte 267, 516
Fisetin 214
Flavaspidinsäure 194
Flavon 211, 574
Flavonglukoside 376

Flavonol 211
Flavonolglukoside 376
Flechtendepside 204, 418
Flechtengallerte 359
Flechtensäuren 206
Flechtenstärke 359
Flechtenstoffe 32, 257, 268, 417
Flindersin 293
Florideenstärke 324
Floridose 571
Fongan-344
Fongose 344, 361
Formaldehyd 33, 54, 58, 69, 93, 569
Formaldehydperoxyd 33
Formamid 86
Formylverbindungen 85, 347
Frangulin 375
Fraxetin 206
Fraxin 372
Friedelin 270
Fruchtäther 414
Fruchtzucker 129, 135
Fructose 135
Fructose-Diphosphorsäure 425
Fucin 356
Fucinsäure 356
Fucoidin 356
Fucoidinsäure 356
Fucosan 282
Fucose 131
Fucoxanthin 280
Fucoxantophyll 282
Fukugetin 284
Fulven 280
Fumarin 247
Fumarprotocetrarsäure 269
Fumarsäure 52, 64, 73, 116, 570
Fungin 361
Fungisterin 168
Furan 208
Furanderivate 275
Furfuroide 342
Furfurol 208, 406
Furoide s. Furfuroide
Furol s. Furfurol
Fustin 377

G

Galactit 99
Galaktan 312, 339, 343, 585
Galaktoaraban 342
Galaktomannan 343
Galaktosamin 136
Galaktose 119, 129, 134, 436, 571
Galaktoxylan 342
Galakturonid 400
Galakturonsäure 120, 304, 339, 353, 396
Galangin 213
Galegin 84, 223
Galipen 158
Galipidin 241, 574
Galipin 241, 574
Galipoidin 241
Gallengerbstoffe 425
Gallorubrone 585
Galloylleucin 423, 457
Gallusgerbsäure 420
Gallussäure 9, 73, 205
Gambircatechin 584
Gärung, zellfreie 25
Gärungsamylalkohol 109
Gärungsenzyme 567
Gärungsgummi 360
Gaultheriaöl 198
Gaultherin 370, 415
Geddasäure 358
Gein 371
Geinsäure 274
Geissospermin 291
Gelan 343
Gelose 343, 359
Gelsemin 291
Gelseminin 291
Gelseminsäure 206
Gelsemoidin 291
Gemmatein 284
Geneserin 229
Genine 398, 402
Genistein 284, 289
Gentiacaulin 407
Gentiamarin 407
Gentianose 311
Gentiin 407
Gentiobiose 307
Gentiopikrin 407
Gentisin 211
Gentisinsäure 204
Geoffroyin 199
Geranial 108
Geraniol 111, 147
Geranylglukosid 368
Gerberrot 278, 423
Gerbsäure 5, 420
Gerbstoffe 32, 257, 412, 417, 422, 584
Gerbstoffrot 278
Getah-Gutta 163
Gheddasäure 442
Gingerol 153, 191
Gingkosäure 106
Gitalin 403
Githagin 400
Gitin 403
Gitonin 403
Glaucidin 244
Glaucin 245
Glaukophyllin 452
Glaukoporphyrin 452
Gliadin 465, 486
Globulariacitrin 377
Globuline 481, 483
Globulol 160
Globulosen 461
Glucal 133, 497
Glucoalkaloide 382, 391
Glucoapiose 306
Glucocarbonsäuren 415
Glucocheirolin 387
Glucodepside 300, 365, 372, 417
Glucogallin 297, 372, 416, 424
Glucogallussäure 416
Gluconasturtiin 388
Glucoproteide 383, 500, 585
Glucoprulaurasin 385
Glucoprunasin 385
Glucoresine 261, 409
Glukosambunigrin 385
Glukosamide 365
Glukosamin 136, 362
Glukose 129, 133
Glukosen 128, 133
Glukosegenide 365
Glukosidasen 567
Glukoside 32, 44, 48, 56, 297, 363, 582

Glukosid des Amylalkohols 368
Glukoside von Convolvulaceen 368
Glukoside des Stigmasterins 369
Glukosidische Verbindungen 297, 300
Glukosyringasäure 373
Glukotropäolin 388
Glukovanillin 371, 406
Glukoxylose 307
Glukuronid 400
Glukuronsäure 121, 396
Glutamin 45, 118, 570
Glutaminsäure 45, 73, 118, 467, 585
Glutanol 137
Glutarsäure 118
Gluteline 481, 487
Glutencasein 487
Glutenfibrin 486
Glutenin 487
Glutinol 111, 137
Glycerin 9, 25, 95, 569
Glycerinaldehyd 92, 569
Glyceringlycolphosphorsäure 431
Glycerinphosphorsäure 412, 430
Glycerinsäure 90
Glycin 89
Glycinin 484
Glycyiglycin 459
Glycyphyllin 373
Glycyrrhetinsäure 583
Glycyrrhizin 394, 401
Glykogen 324, 580
Glykokoll 73, 89, 467, 585
Glykokollbetain 89
Glykol 94
Glykol des Carnaubawachses 137
Glykolaldehyd 71, 92, 569
Glykolose 92
Glykolsäure 73, 88
Glykonapin 387
Glykosen 365
Glykoside 365
Glyoxal 89
Glyoxalin 90, 248
Glyoxalsäure 73, 88
Glyoxylsäure 88
Gnoscopin 242
Gossypetin 215
Gossypin 95
Gossypitrin 377
Gossypol 215
Gossypose 311
Graminin 327
Granatonin 234
Granulose 316, 325
Grindelol 369
Grönhartit 180
Guajacharzsäure 177
Guajacinresinol 177
Guajacinsäure 177
Guajacol 174, 178, 278
Guajaconresinol 177
Guajaconsäure 177
Guajacresinol 177
Guajol 160
Guanidin 78, 82, 84, 467
Guanin 78, 253, 254
Guaninglukose 390
Guanosin 388, 390
Guanylsäure 494
Guaranin 255
Gummiharze 357
Gummisubstanzen 356
Gurjunen 158
Guvacin 232
Guvacolin 233
Gynocardiasäure 104, 570
Gynocardin 386
Gyrophorsäure 418

H

Hadromal 189, 348
Halbacetale 65, 297
Hämagglutinine 507, 513
Hamamelis-Tannin 422
Hämantin 445
Hämatein 218
Hämatinsäure 454
Hämatoxylin 218
Hämin 456
Hämolysine 507
Hämopyrrol 223, 449, 454
Harmalin 289, 577
Harmalol 289
Harman 577
Harmin 289, 577
Harnsäure 253, 515
Harnstoff 30, 39, 45, 78, 82, 83, 467
Harnstoffderivate 221
Harzalkohole 141, 258, 260
Harze 32, 257, 261
Harzsäuren 257, 262, 264
Hederin 399, 583
Hederose 135
Hefencholesterin 168
Hefengummi 343
Hefennucleinsäure 494, 496
Helenin 326
Helianthenin 327
Heliotropin 190
Helleborein 404
Helleborin 292, 405
Hemicellulosen 33, 313, 330, 338
Hemipinsäure 206
Hemiterpene 147, 150
Hemlockgerbsäure 424
Hendekatylalkohol 109
Hentriakontan 115
Heptadecylsäure 439
Heptakosan 115
Heptan 78, 114
Heptosen 129
Heptylaldehyd 108, 191
Heptylalkohol 109
Herniarin 205
Herzgifte 398
Herzgiftglukoside 402
Herzynin 250
Hesperiden 150
Hesperidin 364, 373
Hesperitin 193
Hesperitinsäure 193, 201
Heterocyklische Verbindungen 65
Hexaamylose 318
Hexadekan 114
Hexenol 109, 570
Hexonbasen 472
Hexosane 303, 342
Hexosen 129
Hexylalkohol 109
Hexylenaldehyd 107
Hexylenalkohol 110
Hexylensäure 102

Hibiscetin 215
Hiptagin 583
Hirseölsäure 105
Histamin 250, 548
Histidin 78, 249, 467
Hitze-Sekretine 526
Hodorin 293
Holarrhenin 294
Holzasche 17
Holzgeist s. Methylalkohol
Holzgummi 341
Holzpektin 346
Homochelidonin 247
Homochinin 238
Homoeriodictyol 193
Homogentisinsäure 204, 277
Homogentisinsäureanhydrid 284
Homologe Reihen 47, 52
Homonataloin 375
Homooleastranol 272
Homopterocarpin 184
Homotaraxasterin 166
Homovitexin 215
Hopfenbittersäure 266
Hordein 486
Hordenin 187, 290
Hordeol 113
Hormone 527, 548
Humin 274
Huminbildung 473
Huminsäuren 257, 274, 576
Huminsubstanzen 272
Humulen 158
Humulon 266
Humussäure 274, 576
Hyaloidin 500
Hydantoin 248
Hydnocarpussäure 104
Hydracrylaldehyd 96
Hydrangin 406
Hydrastin 246
Hydrastinin 246
Hydratasen 567
Hydratcellulose 335
Hydroaromatische Verbindungen 66
Hydrocarotin 166
Hydrocellulose 334
Hydrochinidin 238
Hydrochinin 238
Hydrochinon 171, 173, 178
Hydrochinoncarbonsäure 204
Hydrocotarnin 241
Hydrocotoin 192
Hydrocumarin 203
Hydrocumarsäure 199, 203
Hydroergotinin 287
Hydroipecamin 247
Hydrojuglon 177
Hydrokaffeesäure 201
Hydrolasen 567
Hydrolyse 43, 295, 440
Hydroxyl 53
Hydroxylamin 583
Hydrozimtaldehyd 188
Hydrozimtsäure 196
Hyenanchin 576
Hygrin 223
Hygrinsäure 224
Hymenodictin 293
Hymetomelansäure 274
Hyoscin 444
Hyoscyamin 444
Hypaphorin 228
Hypericin 284
Hypericumrot 284
Hypogeasäure 103
Hypoquebrachin 291
Hypoxanthin 253
Hypoxanthosin 390
Hypoxanthosinsäure 495
Hyptolid 415
Hyssopin 582
Hystazarin 181

I

Ibogain 294
Ichthulin 501
Idaein 379
Idit 138, 140
Iktrogen 515
Ilicen 115
Ilicylalkohol 259
Imidazol 248
Imidazolyläthylamin 250
Imidazolylpropionsäure 250
Iminobasen 77
Immunstoffe 3, 506
Imperialin 294
Incarnatylalkohol 114
Indaconitin 446
Indican 228, 381
Indigo 6, 31, 228, 381
Indigopurpurin 229
Indirubin 229
Indol 219, 226
Indoläthylamin 227
Indolmilchsäure 227
Indolpropionsäure 227
Indoxyl 228, 277
Inkrustierende Substanzen 328, 345
Inosin 388, 390
Inosinsäure 426, 494
Inosit 63, 128, 140, 142
Insitmethyläther 138
Insitphosphorsäure 142, 427
Inulenin 327
Inulin 326, 580
Inulose 327
Invertzucker 135, 309
Ipecacuanha-Alkaloide 575
Ipecamin 247
Ipomein 410
Ipuranol 166, 369
Ipuranol 369
Iridin 374
Irigenin 194
Irisin 328
Iron 145, 157
Isansäure 103
Isatan 382
Isatin 228
Isoalstonin 167
Isoamygdalin 385
Isoamylalkohol 109
Isoamylamin 78, 110
Isobarbaloin 375
Isobebirin 290
Isoborneol 148
Isobuttersäure 101
Isobutylalkohol 108
Isobutylamin 110
Isobutylenglykol 136
Isobutylsenföl 110
Isocalycanthin 291
Isocetinsäure 103
Isochinolin 219, 237, 241
Isochondodendrin 577
Isoconcolvulin 410
Isocorybulbin 245
Isocyklische Verbindungen 65

Isodulcit 129
Isoeugenol 175
Isoferulasäure 201
Isohämopyrrol 223, 455
Isohesperidin 373
Isohyenanchin 576
Isoiron 145
Isoleucin 124, 467
Isolichenin 360
Isolinolensäure 105
Isolinolsäure 105
Isomaltose 307
Isomerie 56, 58
Isomethylpelletierin 234
Isonicotein 235
Isonitrile 77
Isononylsäure 102
Isootobit 575
Isopelletierin 234
Isopilocarpin 251
Isopren 146, 150
Isopropylalkohol 99
Isopropylrest 53
Isopurolsäure 584
Isoquercitrin 377
Isorhamnetin 214
Isorhamnose 132
Isorhodeose 132
Isosafrol 175
Isosantalin 573
Isosylvinsäure 265
Isoterebenten 150
Isothebain 244
Isovaleraldehyd 107
Isovaleriansäure 107
Isozimtsäure 197

J

Jalapin 409
Jalapinolsäure 125, 410
Jambosin 293
Japaconitin 446
Japancampher 155
Japansäure 120
Jasmon 145, 157
Jatrorrhizin 246
Jegosaponin 399
Jequiritin 514
Jervin 288
Jonidin 247
Jonon 145
Juglansin 485
Juglon 179
Juniperinsäure 125, 442
Jutelignin 348
Jutelignocellulose 348

K

Kaffeegerbsäure 419
Kaffeesäure 201, 262
Kafirin 487
Kalium 17, 19, 50
Kaliumatractylat 388
Kalk 19
Kämpferid 213
Kämpferitrin 376
Kampferol 213
Kanirin 124
Katalase 557, 567
Kautschin 150
Kautschuk 31, 146, 161, 572
Kawasäure 574
Kephalin 433
Keracyanin 380
Kerasin 492
Keratine 463
Kernhomologie 52
Kessylalkohol 157
Ketin 221
Keto-Enol-Tautomerie 60
Ketone 54, 68, 71
Kinasen 563
Kino 425
Kirschgummi 358
Kleber 486
Knoppern-Tannin 421
Koagulasen 567
Koenzym 563
Koferment 563
Kohlenhydrate 297, 578
Kohlenhydratphosphorsäure 412
Kohlenoxyd 85
Kohlensäure 14, 24, 73
Kohlenstoff 37
Kohlensuboxyd 82
Kohlenwasserstoffe 78, 258
Kojisäure 269
Kolophensäuren 576
Kolophonsäure 265
Komplettine 538
Kondensation 58
Konstitutionsformeln 59
Korksäure 119, 270
Korksubstanz 270
Koryzomembranine 358
Krapp 6
Kreatin 84, 249
Kreatinin 84, 248
Krensäure 274
Kreosol 175
Kresol 173
Kristallalban 167
Kristallalkohol 75
Kryptopyrrol 223, 445
Künstlicher Campher 146

L

Laccerol 114
Laccersäure 106
Laccol 573
Lactame 79, 296
Lactarinsäure 570
Lactarsäure 103
Lactone 79, 267, 296
Lactoresine 261
Lactose 305, 308
Lactosin 312
Lactosinose 312
Lactucerole 259
Laminarin 324, 360
Lanocerinsäurelacton 126
Lanthopin 242
Lapachol 180
Lapachonon 180
Lapachosäure 180
Lappaconitin 447
Laricin 371
Laricinolsäure 265
Lariciresinol 264
Laserol 584
Laserpitin 267, 584
Laudanin 242, 575
Laudanosin 242
Lauran 115
Laurelin 293
Laurepukin 293
Laurinaldehyd 108
Laurineencampher 155
Laurinsäure 102
Laurocerasin 385
Laurodimyristin 439
Laurotetanin 293, 578

Lävoglucosan 313, 321, 580
Lävopimarsäure 265
Lävosin 328
Lävulan 344
Lävulanschleime 360
Lävulin 327
Lävulinsäure 121
Lävulosane 326, 580
Lävulose 135
Lawson 573
Lebenskraft 39
Lecanorsäure 418
Lecasterid 268
Lecithalbumine 501
Lecithin 33, 94, 412, 430
Lecithoproteide 501
Ledumcampher 160
Legumelin 482
Legumine 483
Leichenalkaloide 506
Leichengifte 506
Leptospermol 572
Leucin 78, 128, 467
Leucinimid 469
Leucyl-α-glutaminsäure 460
Leucylvalinanhydrid 460
Leukoanthocyanin 582
Leukosin 482
Lichenin 359, 582
Lignin 330, 345, 581
Ligninsäuren 348
Lignocellulosen 332, 345
Lignocerinsäure 105, 106, 272
Lignon 350
Lignosane 350
Ligustrin 372
Limen 158
Limnetin 206
Limonen 150
Limonin 576
Linalool 111, 149, 570
Linamarin 96, 303, 312, 384, 386
Linarin 408
Linolensäure 105, 439
Linolsäure 105
Lipasen 567
Lipochrome 280
Lipoide 18, 412
Lobarsäure 268
Lobelidin 578
Lobelin 293, 577
Lobinin 516
Loganin 407
Lokansäure 285
Lokaonsäure 381
Lokaose 135
Loliol 113
Lomatiol 180
Longifolen 572
Lophophorin 290
Lotoflavin 213
Loturin 577
Lotusin 376, 384, 386
Loxopterygin 291
Lubanol 264, 575
Luciferin 504
Lunasin 516
Lupanin 238, 289
Lupeol 167, 259
Lupeose 312, 343
Lupinid 406
Lupinidin 289
Lupinin 289, 406
Lupinotoxin 515
Lupulinsäure 267
Lupulon 267
Luridin 95
Lutein 281
Luteolin 213
Luteosäure 419
Lycaconin 443
Lycaconitin 443, 447, 458
Lycin 89
Lycoctonin 292, 443
Lycoctoninsäure 443, 458
Lycopin 281
Lycopodin 287
Lycopodiumölsäure 103
Lycorin 288, 577
Lykoperdin 86, 136, 299, 362
Lysatin 469
Lysatinin 469
Lysin 124, 467, 473
Lyxose 131

M

Macilensäure 103
Macilolsäure 125
Macleyin 247
Maclurin 191, 192
Madulol 572
Magnesia 19
Magnesium 50
Maleïnsäure 64
Malonsäure 73, 88, 379, 569
Maltose 307, 317, 578
Maltoseanhydrid 579
Malvidin 217
Malvin 381
Malzdiastase 28
Malzzucker 307
Mandelsäure 87
Mandelsäurenitril 87, 196
Mandelsäurenitrilglukosid 302, 384
Mandragorin 444
Mangan 19
Mangostin 260
Mannane 339, 342
Mannatrisaccharid 311
Mannazucker 139
Manninotriose 311
Mannit 138, 139
Mannose 129, 133
Mannobiose 308
Mannocellulosen 342
Mannoketoheptose 142
Mannosetrisaccharid 310
Marennin 282
Margarinsäure 103
Marrubiin 268
Matecit 142
Maticocampher 160
Matricariacampher 155
Matrin 238, 574
Meconidin 242
Meconin 203, 242
Meconsäure 121, 210, 574
Medicagol 112
Mekocyanin 379
Melampyrit 140
Melanine 257, 272, 283
Melanoidine 473
Melanthin 399
Melanthinsäure 399
Melecitose 311
Melibiose 309
Melilotin 203
Melilotsäure 103
Melissylalkohol 113, 442
Melitriose 311
Mellissinsäure 106, 442

Membranschleime 358
Membranstoffe 330
Menthacampher 154
Menthadiëne 149
Menthan 149
Menthene 149, 153
Menthenon 153
Menthol 148, 154
Menthon 156
Menyanthin 407
Mercaptane 76
Mercurialin 98
Mesembren 115
Mesembrin 293
Mesembrol 114
Mesoerythrit 138
Mesoxalsäure 85
Mesoyohimbin 240
Metabolin 489
Metamerie 60
Metapektin 355
Metapektinsäure 341
Metaraban 341
Metarabinsäure 341
Meteloidin 445
Methan 78
Methanderivate 65
Methanol 97
Methoxyl 54
Methoxyresorcylsäure 203
Methoxysalicylaldehyd 190
Methoxysalicylsäure 203
Methoxytetragalakturonsäure 353
Methoxyzimtaldehyd 189
Methyl 53
Methylacrylsäure 101
Methylalkohol 2, 45, 69, 75, 97, 346, 352, 414
Methylamin 78, 97
Methylamylketon 107
Methylanthranilsäuremethylester 198, 578
Methylarbutin 371
Methyläther 76, 296
Methyläthylessigsäure 584
Methyläthylpropionsäure 102
Methyläthylpropylalkohol 109
Methylbutadien 150
Methylcanadin 246
Methylchinolin-4-carbonsäure 237
Methylcolchicin 288
Methylconiin 233
Methylcrotonsäure 101
Methylcytisin 238
Methyldamascenin 203
Methylfurfurol 189
Methylfurol 209
Methylglukoside 301
Methylglyoxal 92
Methylheptenon 107
Methylheptylketon 107
Methylhydantoin 248
Methylhydrocotoin 192
Methylisopelletierin 234
Methylmercaptan 76, 100
Methylnonylketon 107
Methyl-Oxybuttersäure 122
Methylpelletierin 234
Methylpentosane 303, 342
Methylphloroglucin 176
Methylprotocotoin 192
Methylpsychotrin 247
Methylpyridin 230
Methylpyrrolidin 574
C-Methylpyrrolin 223, 233
N-Methylpyrrolin 223, 574
Methylstrophantobiosid 310
Methylsulfid 76, 100
Methylverbindungen 346
Methylxanthin 254
Methysticinsäure 201, 574
Mezcalin 188, 290
Micranthin 294
Mikosterin 168 s. a. Mycosterin
Milchsäure 59, 73, 91, 569
Milchzucker 305
Mitragynin 578
Mitraversin 578
Mononucleotide 494
Monosaccharide 127
Montansäure 106
Morin 214
Morindadiol 182
Morindanigrin 182
Morindon 182, 573
Morphin 9, 27, 30, 241, 242, 243, 296, 575
Moschatin 392
Moslen 571
Movrin 405
Mucedin 486
Mucin 136, 358, 383, 500
Mucoide 501
Mudarin 260
Munjistin 374
Murrayin 407
Muscarin 92, 286, 510
Mutasen 567
Mycogalaktan 344
Mycophenolsäure 270
Mycosterin 572 s. a. Mikosterin
Mydatoxin 506
Myketosin 511
Mykol 168, 441
Myoctonin 447, 458
Myrcen 114, 147
Myrcenol 111
Myricetin 214
Myricitrin 377
Myricylalkohol 113, 442 s. Melissylalkohol
Myristicin 176
Myristinaldehyd 108
Myristinsäure 103
Myristodilaurin 439
Myronsäure 387
Myrtenal 156
Myrtenol 153
Myrticolorin 376
Myrtillidin 217
Myrtillin 380

N

Nandinin 292
Naringenin 193
Naringin 373
Naphtochinon 169
Naphtalin 169, 172, 398
Narcein 242
Narcissin 288, 445
Narcotin 27, 242
Nataloe-Emodin 183
Nataloin 375
Natron 17, 19
Neopin 242
Neopopulol 113
Neral 111
Nerianthin 404

Neridol 112
Neriin 404
Nerol 111
Nerolidol 157
Neuridin 137, 507
Neurin 95
Neutralfette 438
Ngaicampher 153
Nicotein 235
Nicotellin 235
Nicotimin 235
Nicotin 221, 230, 235
Nicotinsäure 230, 231, 520, 546
Nicotoin 235
Nilsäure 584
Nitrate 22
Nitrilbasen 77
Nitrile 70
Nitrilglukoside 87, 383
Nomenklatur 80
Nonokosan 115
Nonylaldehyd 108
Nonylalkohol 109
Nonylenaldehyd 107
Nopinen 152
Norhyoscyamin 444
Nornarcein 242
Noropiansäure 424
Nortropin 236
Nucit 142
Nucleinbasen 32
Nucleine 493, 498
Nucleinsäuren 426, 490, 493
Nucleoalbumin 463, 481, 493
Nucleoproteide 493, 498, 553
Nucleoside 298, 325, 364, 382, 388
Nucleovitelline 481
Nupharin 293
Nutramine 531
Nyctanthin 285

O

Ocimen 114, 147
Octoamylose 318
Octodekan 114
Octokosan 115
Octylaldehyd 108
Octylalkohol 109
Octylsäure 102
Oenanthaldehyd 108
Oenanthsäure 102
Oenidin 217
Oenidindiglukosid 381
Oenin 381
Oenocarpol 260
Öle 440
Oleandrin 404
Oleanol 272
Oleasterol 272
Oleastranol 272
Olein 438
Olibanol 153, 572
Oleodipalmitin 439
Oleodistearin 439
Oleylphytosterinester 440
Ölsäure 52, 104
Onocerin 260
Onocol 260
Onon 406
Ononid 406
Ononin 86, 406
Opiansäure 208, 246
Opium 242
Optische Antipoden 62
Orceïn 174
Orcin 174, 204
Oreodaphnol 154
Organische Verbindungen 36
Oridin 522
Origanol 153
Orizabin 410
Orlean 6
Ormosin 578
Ormosinin 578
Ornithin 123, 467
Orseille 6
Orsellinsäure 204
Ortholignin 329, 348
Orypan 525
Oryzanin 231, 520
Oscin 230
Osthol 516
Ostruthin 516
Osyritrin 376
Otobit 575
Ouabain 404
Oxalate 84
Oxalsäure 9, 34, 39, 73, 84
Oxyacanthin 292
Oxyacetophenon 190
Oxyäthylamin 94
Oxybassorin 357
Oxybehensäure 270
Oxybenzaldehyd 189
Oxybenzoësäure 198, 380
Oxybenzylsenföl 186
Oxycellulosen 332, 336
Oxycerotinsäure 126
Oxycumarin 205
Oxydasen 553, 567
Oxyglutaminsäure 467, 468
Oxyglutarsäure 118
Oxyhydrochinon 260
Oxyhygrinsäure 574
Oxyhypogeasäure 125
Oxyindol 228
Oxyisochinolin-β-carbonsäure 241
Oxylaurinsäure 410
Oxyluciferin 505
Oxylupanin 289
Oxymargarinsäure 442
Oxy-6-methoxybenzoësäure 241
Oxymyristinsäure 124
Oxynarcotin 242
Oxypentadecylsäure 125
Oxypeucedanin 268, 516
Oxyphenyläthylamin 187
Oxyphenylcumalin 210
Oxyphenylessigsäure 199
Oxyphenylmilchsäure 199
Oxyphenylpropionsäure 199
Oxyprolin 224, 467
Oxysapogenol 397
Oxyspartein 238
Oxystearinsäure 125
Oxytoluylsäure 273
Oxytryptophan 469
Oxyzitronensäure 121
Oxyzimtsäure 199

P

Pachyman 344
Pachymose 344
Palmatin 246, 575
Palmitin 438
Palmitinsäure 52, 103
Palmitodimyristin 439
Palmito-Oleo-Stearo-Triglycerid 439

Palmitylphytosterinester 440
Paltreubin 259
Päonidin 216, 217
Päonin 380
Päonol 191
Papaveraldin 242
Papaveramin 242
Papaverin 242
Paradextran 344
Paraffine 78
Paragalaktan 342
Paraglykogen 325
Paraisodextran 344
Paralysatoren 562
Paramannan 343
Paramylum 324
Paranucleine 493
Parapektin 353, 355
Pararabin 341
Parasitosterin 166
Parasorbinsäure 102, 122
Paraxylan 341
Parillin 399
Patchoulicampher 160
Paucin 294
Pavin 372
Paytamin 291
Paytin 291
Pektin 341, 351, 581
Pektinogen 351
Pektinsäure 351, 353, 355, 582
Pektinstoffe 350
Pektinschleime 359
Pektolinarin 408
Pektose 351
Pektosinsäure 355
Pelargonin 379
Pelargonidin 216, 217
Pelargonsäure 102
Pelletierin 234
Pellitorin 458
Pellotin 290, 577
Penicilliumsäure 269
Pentadekan 114
Pentamethylendiamin 137
Pentatriakontan 115
Pentohexosen 306
Pentosane 303, 341
Pentylenalkohol 110
Peptide 300, 411, 457, 459, 585
Peptone 459, 460
Perameisensäure 33
Pereirin 291
Perezon 179
Peridinin 282
Perillaaldehyd 156
Periplocin 405
Peroxydase 278, 383, 557
Perseït 140
Peruviol 157
Petroselinsäure 104
Petunidin 217
Petunin 380
Peucedanin 268
Pfeilgifte 516
Pflanzenatmung 20
Pflanzenbasen 33
Pflanzenfibrin 487
Pflanzenkasein 463, 481
Pflanzenleim 462, 486
Pflanzensäuren 5, 27, 48
Pflanzenschleime 358
Pflanzensekretin 526
Phallin 510, 512
Phäophorbide 452
Phäophytin 451
Pharbitin 584
Pharbitisin 410
Phaselin 482
Phaseolin 484
Phaseolunatin 96, 386
Phaseomannit 142
Phasin 259
Phasol 514
Phelandral 156
Phelandrene 151
Phellylalkohol 270
Phellonsäure 125, 270
Phenantren 169
Phenoläther 56
Phenole 55, 67, 75, 169, 172
Phenolglukoside 367
Phenyl 172
Phenylalanin 196, 467
Phenyläthylalkohol 185
Phenyläthylamin 185
Phenyläthylcyanid 196
Phenyläthylsenföl 186
Phenylcumalin 210
Phenylessigsäure 87, 196
Phenylmilchsäure 196
Phenyloxyacrylsäure 206
Phenylpropionsäure 196
Phenylpropylalkohol 186
Phenylrest 53
Philothion 585
Phlein 328
Phlobaphene 257, 272, 277, 278, 423
Phlogiston 8, 37
Phloionsäure 126, 270
Phloretin 193
Phloretinsäure 193, 199
Phlorhizin 364, 373
Phloroglucide 365
Phloroglucin 171, 176, 298
Phloroglucotannoide 424
Phloroglycoside 365
Phlorol 173
Phlorose 135
Phönicein 212
Phönin 212
Phosphatide 431, 433, 492, 532, 546
Phosphor 50
Phosphorsäure 19, 50, 411
Photogen 504
Photogenase 505
Photoplasma 504
Phrenosin 492
Phtalsäure 206
Phycit 138
Phycocyan 282, 502
Phycoerythrin 282, 502
Phycoxanthin 281
Phykophaïn 281
Phykoporphyrin 282
Phyllocyanin 448
Phyllophyllin 453
Phylloporphyrin 449
Phyllopyrrol 223, 455
Phylloxanthin 448
Physcianin 204
Physciol 176
Physcion 182
Physostigmin 229
Physovenin 229
Phytan 113
Phytin 427
Phytinsäure 142, 412, 427
Phytohämatine 278
Phytochlorine 225

Phytochrominkern 225, 453
Phytol 74, 112
Phytomelane 272, 275
Phytorhodin 226.
Phytosterin 141, 164
Phytosterinester 440
Phytosterolin 165, 257, 369
Phytotoxine 32, 513
Phytylchlorophylid a und b 451
Piceapimarsäure 265
Picein 371
Piceol 191
Picolincarbonsäure 273
Pikroaconitin 446
Pikrocrocin 369, 381, 406
Pikrotin 267
Pikrotoxin 267, 516, 576
Pikrotoxinin 267
Pillijanin 287
Pilocarpidin 251
Pilocarpin 251
Pilocereïn 294
Pilosin 251
Pilzcellulose 361
Pimarsäure 264, 265
Pimelinsäure 119
Pimpinellin 268
Pinabietinsäure 576
Pinan 149
Pinen 147, 149, 152
Pinenchlorhydrat 146
Pinit 142
Pinipikrin 406
Pinolen 152
Pinoresinol 264
Piperidin 52, 78, 231, 233
Piperin 27, 457
Piperinsäure 201
Piperiton 572
Piperonal 190
Piperonylacrylsäure 201
Piperonylsäure 200
Piperovatin 458
Pipitzahoinsäure 179
Pisangcerylalkohol 111
Pisangcerylsäure 106
Plumeriasäure 201
Plumierid 407
Podophyllotoxin 268
Polygalit 143
Polygalloylglukosen 417, 420
Polygonin 375
Polymerie 60
Polymerisation 58
Polypeptide 459
Polyporussäure 284
Polysaccharasen 567
Polysaccharide 303, 313, 578
Polystichin 194
Polystichumsäure 194
Polyterpen 147
Popidol 113
Populin 303, 370, 415
Porphyrin 291, 452
Porphyroxin 575
Porrol 113
Pottasche 17
Präcipitogene 507
Präcipitine 507
Pratensol 369
Pratol 369
Primulacampher 203
Primulaverin 371, 415
Primverin 371
Primverose 307, 578
Prochromogene 278
Prodigiosin 283
Profermente 563
Projektionsformeln 59
Prolamine 465, 481, 486
Prolin 224, 467
Prolinbetain 224
Prolyl-l-phenylalanin 460
Propionsäure 73, 94
Propylalkohol 99
Propylallyldisulfid 100
Propylamin 99
Prosol 575
Protagon 434, 491
Proteasäure 201
Proteasen 567
Proteide 463, 498
Proteine 462
Proteosen 461
Protoalkaloide 223, 574
Protocetrarsäure 269
Protocotoin 192
Protocurarin 241
Protocuridin 241
Protocurin 241
Protocatechualdehyd 189
Protocatechusäure 171, 200
Protoconin 185
Protone 461
Protopektin 351
Protopin 242, 244, 245, 247
Protoveratridin 288
Protoveratrin 288
Prulaurasin 385
Prunasin 385
Prunetin 213
Prunicyanin 380
Prunitrin 376
Prunose 131
Pseudaconin 292
Pseudaconitin 447
Pseudocedrol 160
Pseudocerebrin 492
Pseudoconhydrin 233
Pseudocubebin 188
Pseudoephedrin 186
Pseudohyoscyamin 444
Pseudoindican 382
Pseudoinulin 327
Pseudonucleine 493
Pseudoononin 406
Pseudopapaverin 242
Pseudopelletierin 221, 235
Pseudophöniginin 583
Pseudopiansäure 206
Pseudoterpene 150
Pseudotropin 236
Psychosin 492
Psychotrin 247
Psyllasäure 106
Psyllostearylalkohol 114
Psyllylalkohol 114
Pteocarpin 184
Ptomaine 506
Pukatein 293
Pulegon 149
Pulsatillacampher 144
Pulvinsäure 207
Pulvinsäureanhydrid 268
Pulvinsäuredilacton 207
Punicin 234
Purin 253
Purinnucleoside 390
Purinverbindungen 32
Purpurin 182
Purpurincarbonsäure 183
Purpurogallin 585

Purpuroxanthin 181
Purpuroxanthincarbonsäure 183
Putrescin 78, 136
Pyocyanin 283
Pyrazin 221
Pyrethrin 458
Pyrethron 517
Pyridin 61, 219, 230
Pyridinbasen 524
Pyrimidin 252
Pyrimidinnucleoside 299, 389
Pyrogallol 175
Pyrogallolgerbstoffe 423
Pyrogallussäure 175
Pyrrol 219, 222
Pyrrolderivate 263
Pyrrolidin 52, 222
Pyron 210
Pyrrophyll 282
Pyrrophyllin 453

Qu

Quebrachamin 291
Quebrachin 239, 291
Quebrachit 143
Quebrachol 165, 166
Quellsäure 274
Quellsalzsäure 274
Quercetagetin 215
Quercetin 212, 214
Quercimeritrin 377
Quercinit 142
Quercinsäure 425
Quercit 141, 143
Quercitrin 376
Quercitron 6
Quillajasapotoxin 400
Quillajasäure 400

R

Rachitis-Vitamin 539
Racemische Verbindungen 62
Radikale 53
Raffinose 311
Ramalsäure 418
Rapinsäure 104, 570
Ratanhin 199
Rationelle Formeln 59
Rebaudin 402
Reduktasen 557, 567
Resene 262, 264
Resene des Dammarharzes 264
Resenharze 261
Reservecellulosen 338
Reservefette 438
Reserveproteine 465, 481
Resorcin 171, 174
Resorcylsäure 204
Resinole 257, 258, 260, 262, 263, 278
Resinolharze 261
Resinolsäure 262, 264
Resinolsäureharze 261
Resinotannole 260, 262, 263, 278, 424
Resinotannolharze 261
Retamin 289
Reten 169, 265
Rhabarberemodin 183
Rhamnasin 214
Rhamnetin 214
Rhamninose 310
Rhamnochrysin 214
Rhamnocitrin 214
Rhamnol 165, 166
Rhamnolutin 214
Rhamnose 129, 132
Rhamnosterin 137, 166
Rhamnoxanthin 375
Rhaponticin 582
Rhein 183
Rheochrysidin 182, 375
Rheochrysin 375
Rheosmin 416
Rhinacanthin 284
Rhizocarpsäure 206, 207
Rhizoninsäure 204
Rhizonsäure 204, 418
Rhizopogonsäure 284
Rhöadin 244
Rhodanwasserstoffsäure 443 569
Rhodeoretin 410
Rhodine 452
Rhodophyllin 452
Ribose 129, 131
Ribosephosphorsäure 426
Ricin 482, 513
Ricinin 251, 575
Ricinolsäure 125, 270
Robin 514
Robinin 376
Rohfette 438, 440
Rohrzucker 4, 305, 308, 578
Rosaginin 404
Rottlerin 285
Rübenharzsäure 400
Rübensaponin 401
Ruberythrinsäure 364, 374
Rubiadin 182, 573
Rubiadinglukosid 374
Rubichlorsäure 183
Rutaecarpin 578
Rutin 376, 380

S

Sabadillin 446
Sabadin 446
Sabadinin 446
Sabinen 152
Sabininsäure 124, 442
Sabinol 153
Saccharose 308, 578
Safflorgelb 284
Safrol 175
Salicin 370
Salicinerein 370
Salicylaldehyd 188
Salicylglukoside 370
Salicylsäure 73, 198
Saligenin 186
Salinigrin 370
Salpeter 22
Salven 153
Salveol 155
Salvianin 88, 179
Sambunigrin 385
Sandkultur 20
Sanguinarin 247
Santal 573
Santalen 159
Santalin 184, 573
Santalinenon 154
Santalole 159
Santalon 145, 573
Santalsäure 184
Santen 150
Santonin 141, 144, 571
Sapinsäure 265
Sapogenine 46, 395
Sapogenol 397

Saponaretin 215
Saponarin 377
Saponine 32, 46, 364, 394, 516
Saporubrose 135
Sapotoxine 397
Saprin 137, 507
Sarkin 254
Sarothamnin 289
Sarsapinsäure 208
Sarsasaponin 399
Sauerkleesalz 5
Säureamide 55, 297, 410, 457
Säurenanhydride 296
Säuren, organische 55, 68, 72
Säurerest 53
Scabiosin 409
Scammonin 410
Schimmelpilzsäure 269
Schleimsäure 119
Schleimzucker 135
Schwefelige Säure 73
Schwefelkohlenstoff 45, 82
Schwefelsäure 19, 73
Schwefelwasserstoff 21, 45, 51
Scillain 99, 405
Scillidiuretin 405
Scillin 328, 405
Scillitin 405
Scoparin 215
Scopolamin 445
Scopoletin 206
Scopolin 236, 372, 574
Scutelleraein 214
Scutellarin 377
Scyllit 142
Sebacinsäure 120
Secalan 343
Secalin 287
Sedanolid 144
Sedanonsäure 144
Sedoheptit 571
Sedoheptose 136, 571
Sekalose 310
Sekisanin 288
Sekretine 526
Sekretions-Toxine 509
Selinen 158
Seminase 339
Seminin 339
Sempervin 291
Senecifolidin 291
Senecifolin 291
Senecifolinin 292
Senecifolsäure 292
Senecin 291
Senecionin 291
Seneciosäure 101
Senföl 45, 77, 82
Senfölglukoside 298, 383, 387
Sennit 138
Septentrionalin 447
Sepsin 137, 507
Sequoien 157
Serin 90, 467
Sesamin 260
Sesamol 260
Sesquiterpene 146, 398
Shikimisäure 141, 143
Shogaol 573
Siaresinol 263
Siaresinotannol 575
Silicium 51
Silvestren 151
Sinalbin 95, 388
Sinapin 443, 585
Sinapinsäure 205
Sinigrin 299, 387
Sinistrin 328
Sinkalin 95
Sitosterin 164, 166
Sitosterin-d-glukoside 369
Skatol 227
Skatolcarbonsäure 227
Skatolessigsäure 227
Skimmetin 205
Skimmianin 294
Skimmin 372
Skimminose 135
Slanutosterin 166
Smilacin 399
Smilasaponin 399
Solacein 393
Solanaceenalkaloide 444
Solanein 393, 444
Solangustin 394
Solanidin 393
Solanose 135
Solorinsäure 184
Solorsäure 205
Sophorin 237, 376
Soranjidiol 182
Sorban 582
Sorbierit 138, 140
Sorbin 135
Sorbinose 135
Sorbinsäure 102
Sorbit 135, 138, 139
Sorbose 129, 135
Spannungstheorie 67
Spartein 289
Sphacelinsäure 287
Sphingomyelin 492
Sphingosin 137
Spiegelbildisomerie 62
Spilanthol 585
Spiraein 370
Spiritus rector 10
Stachydrin 224
Stachyose 311
Staphisagrin 292
Stärke 2, 4, 27, 313, 579
Stärkezucker 133
Stearin 438
Stearinsäure 52, 103
Stearodipalmitin 439
Stearoptene 146
Stearylalkohol 113
Stereochemie 56, 58, 63
Stereo-Isomerie 62
Sterine 412
Sterinkohlenwasserstoffe 168
Stictaurin 207, 269
Stigmasterin 165, 167
Storesin 263
Strophantidin 402, 404
Strophantin 404
Strukturformeln 61
Strukturlehre 56
Strychnin 27, 240, 574
Stylophorin 247
Stylopin 247
Styracin 186
Styracit 138
Styrol 172
Styrylrest 53
Suberin 330
Suberinsäure 125, 270
Suberon 236
Succinoabietinolsäure 265
Succinoabietinsäure 265
Succinoabietol 265

Succinosylvinsäure 265
Succoxyabietinsäure 265
Sucrose 308
Sulfhydryl 54
Sulfocyansäure 82
Sulfone 54
Sulfonsenföle 100
Sumach 425
Sumaresinol 263
Surinamin 199
Sylvinsäure 264
Synantherin 326, 327
Synanthrose 327
Synthease 557, 567
Synthese, organische 40
Syringasäure 373
Syringenin 187
Syringin 372
Syringol 113

T

Tabbacose 135
Taigusäure 180
Tampicin 410
Tanaceton 155
Tanacetumölsäure 103
Tanacetylalkohol 154
Tannin 417, 420
Tannoide 423
Tannolharze 261
Tannolresine 261
Tarchonylalkohol 114
Taririnsäure 105
Tartronsäure 85
Tautomerie 60
Taxicatin 406, 409
Taxin 287, 577
Tectochinon 179
Tectochrysin 212
Tekomin 180
Telfairiasäure 105
Teloidin 237
Temulin 287
Tephrosin 516
Teresantalsäure 157
Terpenalkohol 111, 141
Terpene 32, 44, 141, 146, 261
Terpilen 150
Terpin 149
Terpinen 151, 158
Terpineol 147, 153
Terpinolen 151
Tetanotoxin 506, 509
Tetraamylose 318
Tetraeder-Theorie 63
Tetragalakturonsäure 354, 582
Tetramannose 311
Tetramethylendiamin 136
Tetramethylputrescin 137
Tetranucleotide 496
Tetraoxydecylsäure 126
Tetrarin 372, 416, 424
Tetrasaccharide 311
Tetrasulfid 100
Teucrin 408
Thapsiasäure 120, 443
Thebain 242, 243
Thein 255
Theobromin 253, 254
Theophyllin 253, 254
Thevetin 407
Thioalkohole 76
Thioäther 76
Thioglukose 387
Thiohistidinbetain 251
Thiomilchsäure 468
Thitsiol 573
Thymin 252
Thymochinon 179
Thymohydrochinon 174
Thymol 173
Thymonucleinsäure 497
Thyphotoxin 506
Thujin 376
Thujon 155
Thujylalkohol 154
Tiglinsäure 73, 101, 122
Tolylmethylketon 190
Toringin 376
Tormentol 441
Torulin 522
Toxine 504, 505
Toxomucin 500
Tragant 357
Tragantose 131
Traubensäure 116
Traubenzucker 129, 133
Trehalose 139, 307, 578
Treit 269
Triakontan 115
Triamylose 318
Tricarballylsäure 120
Trierucin 438
Trifolianol 369
Trifolin 369
Trifoliol 113
Triglyceride 413
Trigonellin 230, 231, 273
Trilaurin 438
Trimannose 310
Trimethylamin 29, 78, 98
Trimethylenglycol 96
Trimyristin 438
Triolein 438
Trioxyglutarsäure 119
Trioxymethylantrachinon-methyläther 182
Trioxyphenylpropionsäure 205
Trioxystearinsäure 125
Tripalmitin 438
Triphosphonucleinsäure 496
Trisaccharide 310
Tristearin 438
Trithiobenzaldehyd 273
Triticin 328
Triticonucleinsäure 497
Triticol 113
Tritopin 242
Trivialnamen 80
Tropacocain 445
Tropasäure 197
Tropeine 444
Tropigenin 236
Tropin 236
Tropinderivate 221
Tropinester 444
Tropingruppe 32
Tropinon 236
Truxilline 446
Truxillsäure 197
Tryptophan 227, 276, 467
Tryptophol 227
Tuberkulinsäure 500
Tuberkulosamin 500
Tuberkulosin 500
Tuberkulo-Thyminsäure 500
Tuberin 480
Tuberon 145
Tubocurarin 241
Turanose 308
Turicin 225

Turmerol 157
Turpethin 410
Turpetholsäure 125
Tutin 407
Tyramin 170, 187
Tyrosin 172, 199, 276, 467
Tyrosol 186

U

Ulexin 237
Ulmin 274
Ulminsäure 274
Umbelliferon 205
Umbellulon 154
Undecylalkohol 109
Undecylensäure 102
Unechte Gerbstoffe 423
Uracil 252
Urethane 82
Uridin 389
Uridinphosphorsäure 495
Urocaninsäure 250
Ursen 260, 575
Urticol 113
Urushiol 175, 573
Urushisäure 175
Usnein 360
Usnetinsäure 268
Usninsäure 206
Ustilagin 286
Uzarin 406

V

Vaccinin 416
Valeraldehyd 107
Valeriansäure 101
Valin 122, 467
Vanillin 189, 261, 262, 347
Vegetabilisches Alkali 17
Vellosin 291
Ventilagin 183
Veratridin 446
Veratrin 446
Veratrol 174
Veratrumsäure 200
Verbascose 312
Verbascumsaponin 399
Verbasterin 166
Verbenalin 407, 409
Verbenon 154
Vernin 388, 390
Verninphosphorsäure 495
Vernonin 405
Verosterin 166
Verseifung 440
Vetiven 159
Vetivenol 160
Vetivensäure 160
Vicianin 306
Vicianose 306, 386
Vicilin 484
Vicin 383, 391
Vidin 95
Vignin 484
Vincetoxin 407
Vinylrest 53
Vinylsulfid 100
Violanin 380
Violaquercitrin 376
Viscose 360
Viscosin 325
Vitamin A 537, 538
Vitamin B 537, 540
Vitamin C 537, 540
Vitamine 231, 504, 517, 560
Vitelline 481, 501
Vitexin 215
Vitin 260
Vitoglycol 137
Vitol 113
Volemit 140, 571
Volutin 500
Vulpinsäure 207

W

Wachs 74, 413, 441
Wachstums-Vitamin 537
Wasserkultur 20
Wasserstoff 38
Weingeist s. Alkohol
Weinsäure 5, 9, 73, 117
Weinstein 5
Weinsteinsäure 117
Wertigkeit 60
Wrightin 294

X

Xanthalin 242
Xantherin 290
Xanthin 253
Xanthocarotin 281
Xanthon 211
Xanthophyll 280, 448
Xanthorhamnin 377
Xanthoscillid 405
Xanthosin 390
Xanthosinsäure 495
Xanthosterin 572
Xanthotoxin 206, 210, 516
Xanthoxylin 191
X-Säure 522
Xylan 341
Xylane 339
Xylose 130, 341

Y

Yangonin 201, 210
Yohimbin 239, 291
Yohimboasäure 240
Ysopol 154

Z

Zein 486
Zellstoff s. Cellulose
Zeochin 543
Zimtaldehyd 188, 581
Zimtalkohol 186, 261
Zimtsäure 52, 73, 197, 261
Zingeron 191, 573
Zingiberen 158
Zingiberol 160
Zitronenölcampher 206
Zitronensäure 9, 73, 120
Zucker 127
Zuckeralkohole 128, 304
Zuckerarten, Erforschung 32
Zuckersäure 119, 273, 310
Zygadenin 446
Zymase 25, 550, 556, 566
Zymocasein 489
Zymogene 463
Zymom 487

Handbuch der Pflanzen-Anatomie

unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von **K. Linsbauer,** Professor der Anatomie und Physiologie der Pflanzen an der Universität in Graz.

Lieferung 1 und 5 (Band I, 1 A): Einleitung: **Geschichte der Pflanzenanatomie und Zellenlehre.** 1. Abschnitt: **Die Zelle.** — 2. Abschnitt: **Das Cytoplasma** von **Dr. Henrik Lundegårdh,** Dozent an der Universität in Lund. Mit vielen Textfiguren.
Geh. G.M. 22.50, $ 5.40

Lieferung 2/3, 4, 6 und 7 (Band II, 1 B): **Allgemeine Pflanzenkaryologie** von **Dr. Georg Tischler,** Professor der Botanik in Kiel. Mit zahlreichen Textabbildungen. Geh. G.M. 51.75, $ 12.50

Lieferung 8 (Band VI): **Bakterien und Strahlenpilze** von **Professor Dr. Rudolf Lieske.** Mit 65 Textfiguren. Geh. G.M. 5.—, $ 1.20

Lieferung 9 (Band IV, 1): **Das trophische Parenchym. A. Assimilationsgewebe** von **Dr. Fritz Jürgen Meyer.** Mit 35 Textfiguren.
Geh. G.M. 5.40, $ 1.30

Das Werk behandelt das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen Pflanzenanatomie einschließlich Embryologie unter weitgehender Benutzung der Literatur und ergänzt durch die eigenen Untersuchungen der einzelnen Mitarbeiter in kritischer Darstellung. Es stellt sich in erster Linie in den Dienst der Ökonomie wissenschaftlicher Arbeit, bietet eine genaue und zuverlässige Orientierung über alle anatomischen Fragen und ebnet so die Wege für weitere Forschungen. — Die Namen der Verfasser bieten Gewähr für eine vom modernen Geist getragene, kritische und erschöpfende Darstellung der behandelten Probleme. Die vorliegenden ersten Teile werden sich jedem Forscher auf dem Gebiet der pflanzlichen und tierischen Cytologie als unentbehrlich erweisen.

Das illustrativ reich ausgestattete Werk soll in etwa drei Jahren abgeschlossen vorliegen. Um die Anschaffung zu erleichtern, werden die einzelnen Teile des in zwanglosen Lieferungen erscheinenden Werkes zu einem Subskriptionspreis abgegeben, der nach Vollständigwerden eines jeden Bandes erlischt. Eine Verpflichtung zur Abnahme des ganzen Werkes besteht nicht. Jede Lieferung, jeder Band ist einzeln erhältlich.

Inland: Die Zahlung ist in wertbeständigem Geld (Goldanleihe, Rentenmark) vorzunehmen. Bei Umrechnung in Papiermark wird der amtliche Berliner Dollarbriefkurs des Eingangstages der Zahlung zu Grunde gelegt. — Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung, sofern diese stabil ist. — Preise für gebundene Bücher sind freibleibend.

Pflanzenmikrochemie. Ein Hilfsbuch beim mikrochemischen Studium pflanzlicher Objekte von **Dr. O. Tunmann.** Mit Textabbildungen. Geb. G.M. 33.—, $ 7.95

Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten von **Dr. W. Glikin.** Mit 101 Textabbildungen. 2 Bände. Geh. G.M. 108.—, $ 26.—

Erster Band: **Allgemeine physikalische, physiologische und analytische Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten.**

Zweiter Band: **Beschreibung, Darstellung und Untersuchung der natürlichen Fette, Öle und Wachsarten, sowie der chemisch-technischen Fettprodukte.**

Lehrbuch der Chemie, Bakteriologie und Technologie der Nahrungs- und Genussmittel für Studierende tierärztlicher, technischer und landwirtschaftlicher Hochschulen, für Nahrungsmittelchemiker, Mediziner u. Pharmazeuten von **Professor Dr. Al. Kossowicz.** Mit 225 Textabbildungen. Geb. G.M. 27.75, $ 6.70

Lehrbuch der Cellulosechemie von **Dr. Ing. Emil Heuser,** Professor der Cellulosechemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Für Studierende an technischen Hochschulen und Universitäten sowie für Cellulose-Fachleute. Zweite Auflage. Geb. G M. 7.80, $ 1.90

Leitfaden der graphischen Chemie. Erläuterung einiger wichtiger Schulbeispiele mit 5 zusammenlegbaren Raummodellen und 5 Textfiguren von **Professor Dr. R. Kremann.** In Mappe G.M. 9.90, $ 2.35

Untersuchungen über Echtfärbung der Zellkerne mit künstlichen Beizenfarbstoffen und die Theorie des histologischen Färbeprozesses mit gelösten Lacken von **Prof. Dr. Siegfried Becher,** Direktor des Zoologischen Institutes der Universität Rostock. Geb. G.M. 15.—, $ 3.60

Die Gerbstoffe. Botanisch-chemische Monographie der Tannoide von **Dr. J. Dekker,** Direktor des Kolonialmuseums in Haarlem. Geb. G.M. 45.—, $ 10,80

Inland: Die Zahlung ist in wertbeständigem Geld (Goldanleihe, Rentenmark) vorzunehmen. Bei Umrechnung in Papiermark wird der amtliche Berliner Dollarbriefkurs des Eingangstages der Zahlung zu Grunde gelegt. — Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung, soforn diese stabil ist. — Preise für gebundene Bücher sind freibleibend.

Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweissstoffe und Lecithine von **Dr. Georg Trier,** Privatdozenten am Eidgen. Polytechnikum in Zürich.
Geh. G.M. 8.40, $ 2.—

Vorlesungen über die natürlichen Grundlagen des Anti-Alkoholismus von **Dr. Georg Trier,** Privatdozenten an der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich. 2 Bände. Geh. G. M. 24.—, $ 6.—

Die Glykoside. Chemische Monographie der Pflanzenglykoside nebst systematischer Darstellung der künstlichen Glykoside von **Dr. I. I. L. van Rijn,** Direktor der Reichsversuchsstation in Maastricht.
Geb. G.M. 15.—, $ 3.60

Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glukosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren (l-Arabinose, d-Xylose, l-Rhamnose, Fukose, d-Glukose, d-Mannose, d-Galaktose, d-Fruktose, d-Glukuronsäure, d-Galakturonsäure u. Aldehydschleimsäure) nach experimentellen Untersuchungen von **Dr. A. W. van der Haar.** Mit 14 Textfig. und 10 Tabellen. Geb. G. M. 16.50, $ 4 –

Chemie der Pflanzenzelle von **Professor Dr. Viktor Grafe,** Dozent an der Akademie für Brauindustrie in Wien. Mit 32 Textabbildungen.
Geb. G.M. 22.50, $ 5.40

Analytische Chemie der Pflanzenalkaloide. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Apotheker, Physiologen von **Professor Dr. H. Bauer.**
Geb. G.M. 24.—, $ 6.—

Die Methoden der exakten quantitativen Bestimmung der Alkaloide von **Prof. Dr. A. von Korczynski,** Privatdozent an der Universität Krakau. Geh. G.M. 5.40, $ 1.30

Inland: Die Zahlung ist in wertbeständigem Geld (Goldanleihe, Rentenmark) vorzunehmen. Bei Umrechnung in Papiermark wird der amtliche Berliner Dollarbriefkurs des Eingangstages der Zahlung zu Grunde gelegt. — Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung, sofern diese stabil ist. — Preise für gebundene Bücher sind freibleibend.

Bo
T
202544
Author Trier, Georg
Title Chemie der Pflanzenstoffe.

University of Toronto
Library

DO NOT
REMOVE
THE
CARD
FROM
THIS
POCKET

Acme Library Card Pocket
Under Pat. "Ref. Index File"
Made by LIBRARY BUREAU